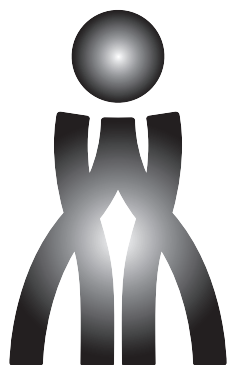


東北大学
多元物質科学研究所
研究業績・活動報告

2012 年 (平成 24 年)12 月



東北大学 多元物質科学研究所

IMRAM

INSTITUTE OF MULTIDISCIPLINARY RESEARCH
FOR ADVANCED MATERIALS TOHOKU UNIVERSITY

多元物質科学研究所 研究業績・活動報告 目 次

研究活動報告	1
有機・生命科学研究部門	1
無機材料研究部門	13
プロセスシステム工学研究部門	30
計測研究部門	50
サステナブル理工学研究センター	69
先端計測開発センター	89
高分子・ハイブリッド材料研究センター	97
新機能無機物質探索研究センター	111
研究ステーション	121
研究会報告	126
学会発表講演目録	156
有機・生命科学研究部門	156
無機材料研究部門	158
プロセスシステム工学研究部門	160
計測研究部門	163
サステナブル理工学研究センター	167
先端計測開発センター	169
高分子・ハイブリッド材料研究センター	171
新機能無機物質探索研究センター	173
研究業績目録	176
有機・生命科学研究部門	176
無機材料研究部門	177
プロセスシステム工学研究部門	181
計測研究部門	185
サステナブル理工学研究センター	190
先端計測開発センター	194
高分子・ハイブリッド材料研究センター	197
新機能無機物質探索研究センター	200
その他	205
業績目録著者索引	208

【研究活動報告】 生命機能分子合成化学研究分野(2012. 1~2012. 12)

教 授：永次 史

助 教：萩原 伸也，佐々木 要

事務補佐員：木村 理香

大学院生：草野 修平，佐藤 憲大，高橋 佑輔、

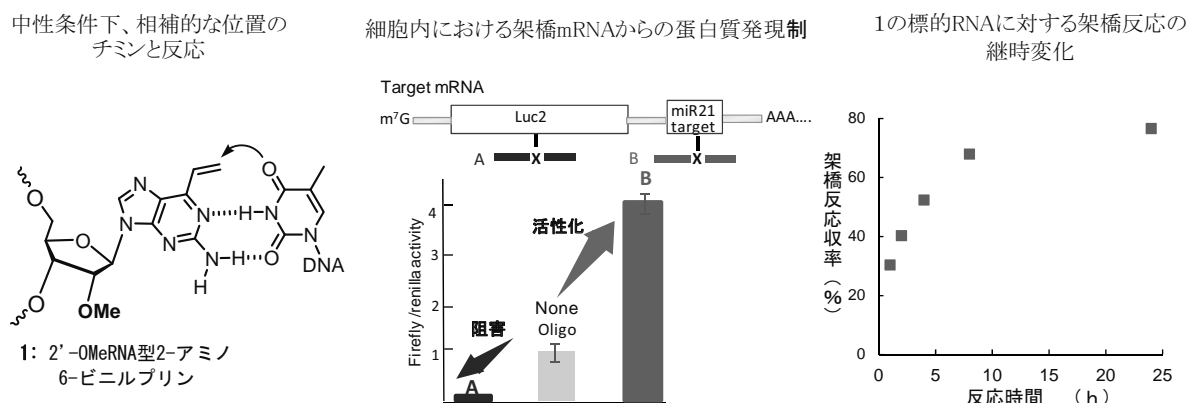
Xiao-Guang Chao(～2010年3月)，石澤 悠樹，岩本 直生，
茂木 琢真，井田 裕太，石原 若奈(2012年4月～)

本研究分野では、有機化学をベースに機能性分子を設計・合成し、それらを用いて遺伝子発現を化学的に制御する方法論の開発を目指して研究活動を行っている。2012年の本研究所における主な研究活動としては以下のように概括される。

1.細胞内における遺伝子発現制御を目指した新規架橋反応性核酸の開発

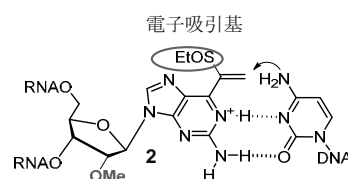
我々の研究室では標的遺伝子に対して複合体を形成し、相補的な位置に存在するRNA中のウラシルに対して効率的に共有結合を形成する架橋反応性核酸の創製に成功している¹⁾。

図1 既に報告した架橋性インテリジェント核酸と細胞内における遺伝子発現制御の試み



昨年までにこの人工核酸を用いて細胞内における遺伝子発現制御について検討を行った。試験管内において架橋反応したmRNAを用いて細胞内における効果を検討した。その結果、ルシフェラーゼ蛋白質のコード領域に反応したmRNAを細胞内に導入することで、蛋白質の発現を効率よく阻害すること、さらに、miRNAの標的部位に架橋反応させたmRNAはmiRNAの結合を阻害し蛋白質発現の活性化を起こすことを明らかにした²⁾。架橋反応させる部位により、蛋白質発現の阻害及び活性化を制御できることは非常に興味深い。本年はまずこれらの架橋反応性核酸を細胞内に直接導入し、miRNAの阻害による遺伝子発現制御について検討した。しかし、試験管内で反応させた場合とは異なり、蛋白質発現の活性化は起こらないことがわかった。その原因として、1の反応が遅く、細胞内において標的mRNAに対して反応する前に、内在性のmiRNAによりmRNAが分解される可能性が考えられた。そこで、1の反応性を

図2 反応性向上を目指した新規架橋反応性核酸



た2を設計した。

2を導入したオリゴ2'-OMeRNAを合成し、反応性を検討したところ、中性条件下、シトシンに対して1時間以内に60%と非常に高い反応性を持つこと及びその前駆体であるスルフィド体は反応性を持たず非常に安定であることがわかった。今後これらを用いて、細胞内における遺伝子発現制御について検討する予定である。

図3 活性化した架橋反応性核酸の反応性

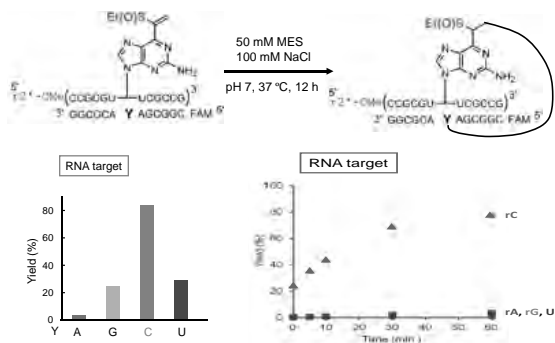
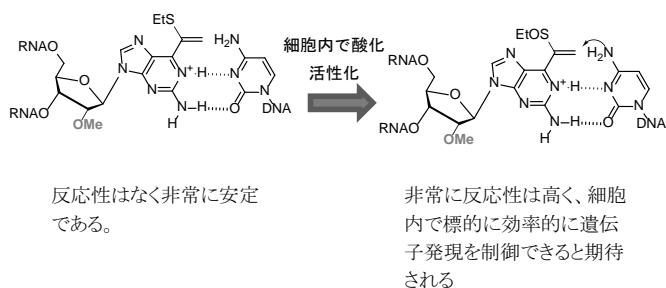


図4 細胞内における酸化活性化を目指した分子設計



2. ピリミジン型架橋反応性核酸の反応性評価

昨年度、下記のピリミジン型架橋反応性核酸を設計し、その反応性を評価した結果、グアニンに対して選択的に反応することがわかった。さらにその付加体の構造決定を検討した結果、設計とは異なりグアニン1位の窒素と反応していることが示唆された。

図5. ピリミジン架橋反応性核酸の設計及び付加体の構造

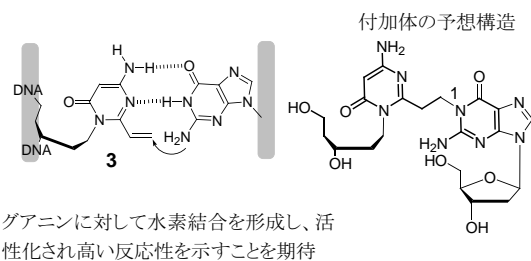
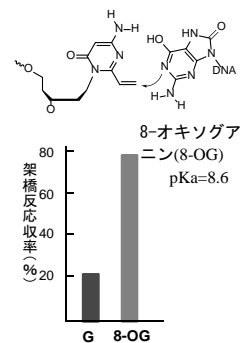
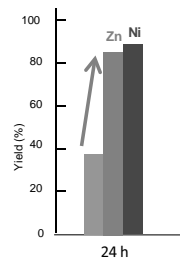


図6. グアニンN1位のpKaと反応性

金属イオンの添加により反応が加速

Metal	pKa
none	9.2
Mn ²⁺	8.6
Ni ²⁺	6.7



この生成物の構造からグアニンN1位のpKaを下げることで反応性が向上すると期待し、金属の添加効果を調べたところ、Zn, Ni, Coの添加により反応性が向上することがわかった。さらにグアニンの誘導体としてグアニンよりもN1位のpKaが低い8-オキシグアニン(8-OG, pKa=8.6)との反応を検討したところ、非常に効率的に反応することがわかった。8-OGは酸化損傷塩基の一つであり、その修復過程にも非常に注目が集まっている。今後、付加体の構造決定を検討し、さらに8-OGとの付加体がこれらの修復過程にどのような影響を与えるかについても検討する予定である。

今後、本年度得られた知見をもとに、さらに、細胞内における遺伝子発現制御する化学的方法論について、検討していく予定である。

- 1) Nagatsugi, F., and Imoto, S. *Organic & Biomolecular Chemistry* 9, 2579-2585 (2011).
- 2) Hagihara, S., Kusano, S., Lin, W.C., Chao, X.G., Hori, T., Imoto, S., Nagatsugi, F., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 22, 3870-3872 (2012)

【研究活動報告】 生命機能制御物質化学研究分野 (2012. 1～2012. 12)

教 授 : 和田健彦

助 教 : 荒木保幸, 坂本清志

大 学 院 生 : 村上慎, 瀧集作, 上松亮平, 佐藤辰也, 濱田芳生, 湊咲絵

交換留学生 : Anna Hugo

本研究分野では DNA やタンパク質など生体高分子の次世代インテリジェント型ナノバイオ機能材料への応用、さらに生体分子の構造変化と機能制御の解明を目指した高時間分解能円二色スペクトル測定装置の開発を目指し、研究活動を行っている。2012 年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 新規超分子不斉光反応創製を指向した人工抗体不斉反応場の構築

当研究室では、環境負荷が少ない次世代の環境調和型不斉合成法として期待されている光を駆動力とする不斉光化学反応、特にキラル超分子が持つ不斉環境場を利用した超分子不斉光化学反応の構築に取り組んでいる。超分子不斉光反応では、通常の光反応を制御する励起状態相互作用に加え、基底状態相互作用をも活用する効果的な不斉合成法として近年特に注目されている。当研究室では、タンパク質や核酸など生体高分子の有するキラル反応場に着眼し、生体高分子をキラル反応場とする超分子不斉光化学反応に関する一連の研究を行ってきた。これまで、タンパク質を用いた反応として酵素反応や熱的不斉合成反応が報告されてきたが、光反応、特に光不斉合成反応についての報告例はない。しかも、光反応は反応温度に制約が少なく、タンパク質のような温度に対して構造安定性に乏しい生体高分子を反応場として用いる系には最適である。2-アントラセンカルボン酸 (AC) は光照射により、[4+4] 環化二量体である 4 種類の位置異性体が生成し、そのうち 2 種類には光学異性体が存在する (図 1)。最近当研究室で血清アルブミン (SA) を反応場とする AC の不斉光環化二量化反応において、高いエナンチオマー過剰率 (ee) が得られ、SA が有効な不斉反応場として機能することを明らかとした。¹⁾ 本系における不斉光反応機構や反応サイトの解明は重要であるが、ほとんどの SA の立体構造・結合サイトなどに関する情報は乏しく、本方法論を適用できる反応基質も極限られている。

このような背景を踏まえ本年度は、反応適用基質の拡大を指向し、より積極的な不斉反応場構築を検討した。具体的には、いかなる基質に対しても精緻で高選択的な認識が可能な抗体に注目し、人工抗体をキラル反応場として活用する超分子不斉光反応系の構築に取り組んだ。

人工抗体取得法としては、簡便かつ高効率に人工抗体を取得可能なファージディスプレイ法を用い、標的反応基質として AC の光二量体を用いた系について検討した (図 1)。単離精製した AC 光二量体 (ACD) を水溶性の高い PEG リンカーを介して末端にビオチンを導入し、標的リガンドとした。得られた ACD2 を特異的に認識する人工抗体 (scFv) と AC モノマーとの基底状態相互作用を検討するため、UV/Vis、CD、蛍光スペクトル測定、蛍光寿命測定を行なった。蛍光測定・蛍光寿命測定により詳細に検討し、AC は scFv11 に取り込まれている事が明らかとした。

これらの知見に基づき、scFv をキラル反応場とする AC の超分子不斉光二量化反応を検討した。その結果、scFv 非存在下に比較して H-T 型生成物である ACD1 ならびに 2 の生成物比の飛躍的な向上が確認された。さらに生成物キラリティーに注目すると、ACD2 において約 42 % の中程度の ee が得られた。アキラルな ACD1 を標的リガンドとしている事、さらに scFv に取り込まれた AC は約 10% 程度であることを考慮すると、この値は予想以上に高い値であり、scFv を不斉反応場とする超分子不斉光反応の効率よい進行が確認された。

以上の結果は、ファージディスプレイ法を活用して得られた人工抗体が、超分子不斉光反応の有効なキラル反応場として機能する事を実証しており、新規超分子光不斉反応系を構築の提案に成功した。

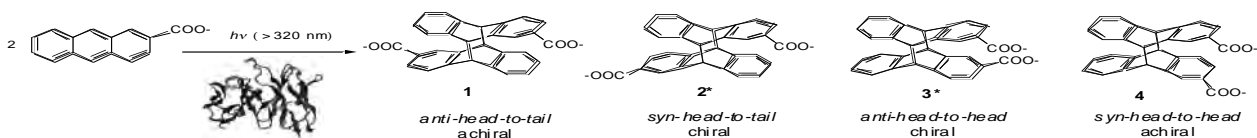


図1. Supramolecular Asymmetric Photodimerization of AC with synthetic antibody as an asymmetric reaction media.

2. 外部刺激応答型タンパク質の構築と生体内反応蛍光検出への応用に関する研究

光照射や pH 変化等の外部刺激や酵素による任意の翻訳後修飾に応じて、その機能が活性化可能なタンパク質の人工的構築は、タンパク質工学やナノバイオテクノロジー分野における重要な研究課題の一つである。また、そのような外部刺激応答型タンパク質は、細胞機能や生体機能関連材料の特性を時空間特異的に制御可能な人工分子スイッチとして応用が期待される。本研究では、分割型タンパク質と人工の刺激応答部位を組み合わせることで、任意の外部刺激によって活性化可能な機能性タンパク質の開発を目指している。これまでに、分割型緑色蛍光タンパク質 (Split GFP) 中に非天然型光反応性部位や酵素反応応答部位を合理的に複合化することによって特定波長の光照射時や、酵素存在下において蛍光強度の増加を示す GFP およびルシフェラーゼ変異体の設計を試みてきた。今年度は、分割型発光タンパク質を用いたプロテアーゼ活性検出システムの構築を試みた (図 2)。この系では、分割型ルシフェラーゼの一方のフラグメントに対し、プロテアーゼ特異的基質配列を付加し、N- および C- 末端を分割型インテインを用いて架橋することで環化を行った。目的とするプロテアーゼ存在下、環状化フラグメント中の基質配列部位が特異的に切断され、タンパク質断片間の再結合が可能となり、酵素活性に特異的に依存した発光シグナルが観測された。今後は、本システムを生細胞に適用することで、時空間特異的な生体内プロテアーゼ活性検出系に発展させる予定である。

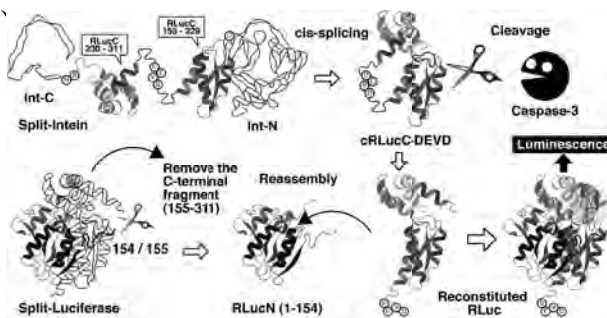


図2. Fluorescent protease activities sensing system based on split-GFPs.

3. 生体高分子の動的挙動の解析を目指した高感度・高時間時間分解円二色測定法の開発と応用

これまで我々が提案してきた楕円偏光を用いる CD 検出系は、楕円偏光の楕円率をコントロールする実験パラメータである偏光子方位角を精密にコントロールすることで、信号強度の見かけ上の増大、すなわち CD の高感度検出が可能になると実証してきた。CD の検出感度の向上は、測定に使用するサンプル量の減少につながり、CD 測定の実用上のアドバンテージとなると期待されるとともに、微量生成するような反応中間体のキラリティの検出に威力を発揮すると考えられる。

本年度は、昨年来に引き続き高感度・高時間分解能を有する CD 測定手法を開発するとともに、そのターゲットをキラルな超分子系の光励起に伴うキラリティの観測へと広げ、特にナノ秒レーザーパルスで光励起されたキラルなポルフィリン 2 量体の励起三重項状態における CD スペクトルの測定へと応用した。意外にも、これまで光反応中間体として重要な励起三重項状態の CD に関する報告は、低温凍結溶媒中での数例の報告しか存在しない。このことは、仮にレーザーを用いたとしても光励起状態生成量が微量であることと無関係ではなく我々の持つ高感度 CD 検出法を ns~ms の時間領域での時間分解 CD 測定へ展開する上でのベンチマークとして最適な測定系である。キラルなジアミノシクロヘキサンと亜鉛ポルフィリン 2 量体からなる 1:1 錯体¹は、ナノ秒レーザーパルス光により高効率に光励起三重項状態を生成する。図 3 には、光励起三重項状態における CD 測定の結果と、同時に得られた励起三重項状態の吸収スペクトル (過渡吸収スペクトル) を示す。過渡吸収スペクトルから 350-500 nm の領域には、主に 2 つの光学遷移が観測され、その両方に正の CD を持つ結果が得られた。また、錯形成するアミンの絶対配置を変えた錯体の場合、負の CD が得られることも確認し、溶液状態での励起三重項状態における CD の観測に成功した。現在、量子化学計算による CD スペクトル解析から、得られた結果の定量的解釈に向けた研究を継続して行っている。

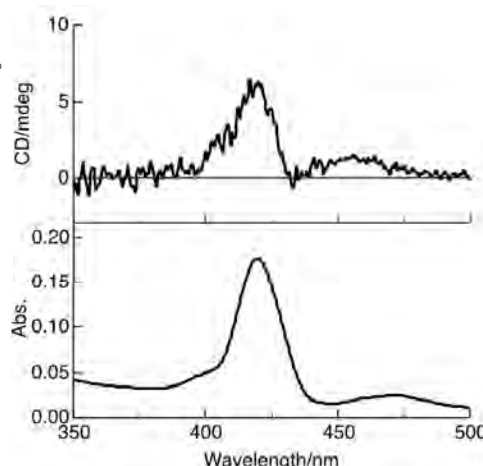


図3 Time-resolved CD (top) and absorption (bottom) spectra of (1R,2R)-(-)-1,2-diaminocyclohexane:Zn porphyrin dimer complex in the photo-excited triplet state. [Zn porphyrin dimer] = 8 mM, [(1R,2R)-(-)-1,2-diaminocyclohexane] = 24 mM.

1. Borovkov, V. V.; Lintuluoto, J.M.; Hembury, G.A.; Sugiura, M.; Arakawa, R.; Inoue Y. J. Org. Chem. **2003**, 68, 7176-7192.

【研究活動報告】 生命類似機能化学研究分野 (2012. 1～2012. 12)

教 授：金原 数

准 教 授：秋山 公男

助 教：村岡 貴博, Nabanita Sadhukhan, 宇井 美穂子

技 術 職 員：高橋 泰人

研究補助員：遠藤 寿美礼, Rainy Chowdhury

大 学 院 生：河崎 俊一, 嶋 健也, 竹内 和也, 新井 康広, 遠藤 貴宏

小原 春樹, 梅津 かおり, 本多 秀隆, 三浦 紗理

宮内 佑輔

本研究分野では、生体分子の機能とその発現メカニズムに着目し、有機合成化学的な手法により全く新しい機能を有する新物質、あるいはその機能を自由自在に制御できる人工物質の設計と合成を行なっている。また、別のアプローチとして生体分子を化学修飾することにより、生体分子と人工分子の利点を取り入れたユニークな機能を有する分子の合成も行なっている。また、機能性分子の物性に着目した研究として、光機能材料のスピン光化学に関する研究行っている。2012 年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 光受容蛋白質 PYP 融合による蛋白質機能の光制御系構築

光受容蛋白質 photoactive yellow protein (PYP)は、紅色光合成細菌より単離された光受容蛋白質であり、比較的小型の水溶性蛋白質であることから光情報伝達の分子機構を議論するのに適したモデル蛋白質として盛んに研究されている。PYP は、446 nm の光を吸収することで特に N 末端付近で大きく緩んだ構造へと変化し、また、熱運動によって自発的にもとの状態に戻る光反応サイクルを示す。昨年度までに、我々は孔形成蛋白質毒素 alpha-hemolysin (Hla)の N 末端に PYP を導入した N-PYP-Hla を構築し、機能の光制御に成功している。本年度は、さらに Hla の C 末端に PYP を導入した融合蛋白質 C-PYP-Hla を創製し、その細胞膜に対する挙動を光によってコントロールすることを目指した。細胞膜上での物質透過を自在に操作することが可能になれば、細胞挙動に対する人為的制御の実現が期待できる。

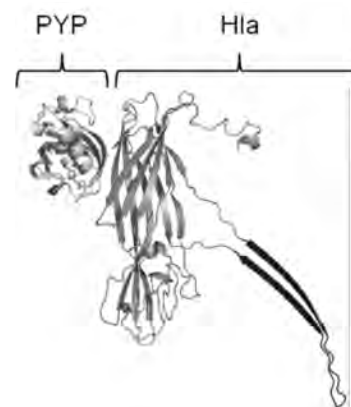


図 1 C-PYP-Hla のモデル構造

まず、大腸菌発現系を用いて目的蛋白質を大量調製し、p-クマル酸無水物を添加することで PYP 部位の再構成を行った。紫外可視吸収スペクトル測定を行ったところ、野生型 PYP と同様に 446 nm に極大をもつ吸収帯が確認できた。また、野生型 Hla と同様に、C-PYP-Hla は水溶液中で単量体として存在することもわかった。綿羊赤血球に対する溶血速度を用いて蛋白質の活性を評価したところ、450 nm の光照射下で溶血速度の低下が観察された。このように、PYP を遺伝子工学的に Hla の C 末端に融合させることにより、Hla の溶血活性に光応答性を付与することが出来た。

2. 構造化した PEG の開発

ポリエチレングリコール (PEG) は、代表的な水溶性ポリエーテルであり、その高い生体親和性から、有機・高分子化学の研究対象のみならず、タンパク質工学や薬学においても応用されている物質である。しかしこれまで用いられてきた PEG のほとんどは直鎖状のものであり、かつ分子量分布を有する多分散性の混合物である。重合度の異なる PEG は異なる物性を示すことが知られるが、分子サイズや形状の効果を精密に調べるには、分子量分布を持たない、単分子 PEG を用いた物性評価が必要である。近年において、長鎖の分子 PEG の合成、物性評価について報告はあるものの、未だその例は限られている。このような背景のもと我々は、PEG の

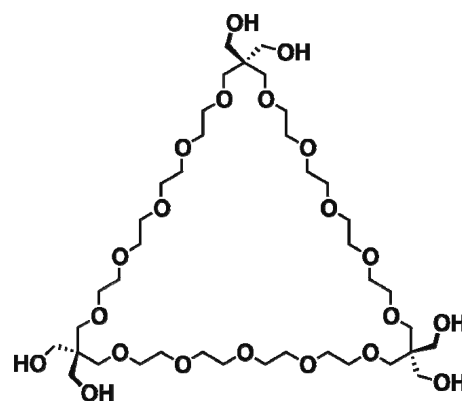


図 2: 三角形型 PEG

形状が物性に与える効果を探るべく、非直鎖状の単分子 PEG 類縁体を開発し、その物性評価、機能開拓を行っている。その中で、図 2 に示す三角形型に構造化した単分子 PEG を開発した。VT ^{13}C NMR 測定から、この三角形型 PEG は、温度上昇に伴いコンフォメーション変化、つまりエチレンオキサイド部分のゴーシュからアンチ形への変化を起こすことが示唆された。このコンフォメーション変化は、PEG 部分の極性を低下させることが知られる。実際、 ^1H NMR T1 測定から、三角形型 PEG は 60 度付近で脱水和することが示唆された。ほぼ同じ分子量の直鎖状 PEG では、20 °C から 80 °C の温度範囲において脱水和は観測されない。従って、PEG を二次元的に構造化することで、脱水和温度の低下が引き起こされることが示唆された。この性質を利用した、三角形型 PEG のタンパク質操作への応用について、現在研究を進めている。

3. 光機能発現に関与する活性種の電子スピン光化学研究

レーザーと同期した種々の時間分解スペクトロスコピー (時間分解 EPR、パルス EPR、過渡吸収、発光分光) を用い、電子スピンが関与する光機能性および関連する光物理化学的過程について解明する研究活動を行っている。特に、光誘起電子移動反応初期過程で重要な役割を担う電荷分離状態の電子構造とその性質・動的挙動について研究を進めた。一連の系統的に分子設計された重原子 (Pt) を含む励起状態・電荷分離状態のスピン制御に関する研究を進め、配向・距離制御の因子を付与することによる高効率化を達成するための研究を進めている。さらに、分子配向・光励起波長の適正化に基づく分子設計指針を提供するために、新規の分子内電荷分離系の探索とその物理化学的性質を明らかにした。これらの研究と並行して、高い光機能性を有する物質系を探索する研究の新たな展開を図るために、時間分解 EPR 法および磁場効果に加えて新規分光手法の開発を進めている。

また、光機能と密接に関連する常磁性活性種の電子構造と性質に関する研究を進めた。共同研究として、新規の原子内包フラーレンの探索と光機能性材料への応用研究、液晶分子の光劣化機構に関与する励起状態および常磁性種の性質について明らかにする研究、有機半導体薄膜中での電荷輸送過程に関する電子スピン光科学的研究を進めている。

【研究活動報告】 タンパク機能解析研究分野 (2012.1～2012.12)

教 授：齋藤 正男

講 師：松井 敏高

大 学 院 生：草間 周介, 西山 崇, 川内 亮子, 小野 由香莉,
川内谷 康

本研究分野では、タンパク質の構造と機能について研究活動を行っている。2012 年の研究活動としては、主にヘム分解酵素に関する研究を進め、成果は以下のように概括される。

1. HO による新規ヘム代謝反応

生体におけるヘム(鉄—ポルフィリン錯体)の分解反応は、ヘム代謝・抗酸化ストレス・シグナル伝達などの重要な生理機能を担っている。ほ乳類から発見されたヘムオキシゲナーゼ(HO)は古くから知られたヘム分解酵素であり、ヘムの CO・鉄・ビリベルジンへの分解を触媒する(図1)。HO はその特殊な反応機構についても注目されており、精力的な研究によってその大部分が解明されてきた(図1)。

当研究室では、HO 反応にある種の生体内物質を添加すると新たなヘム代謝産物が生成し、HO 生理機能に多大な影響を与える可能性を見いだしている(図1)。前年までに我々は新規ヘム代謝反応のメカニズムを明らかにし、哺乳動物の培養細胞(マウス由来

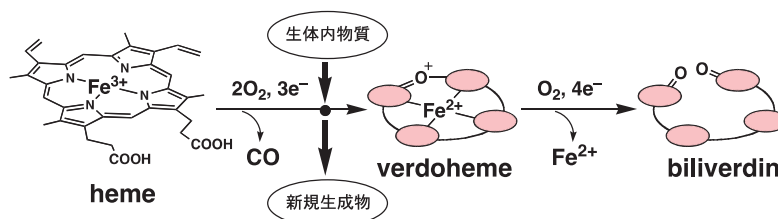


図 1 HO による新規ヘム分解反応

RAW264.7)から微量の新規生成物の検出に成功した。本年は RAW264.7 以外の細胞株での検討を進め、ヒト子宮頸がん由来 HeLa や肝がん由来 HepG2 から新規生成物が確認できた。この結果は、新規ヘム代謝反応が細胞内でも普遍的に進行しうることを示している。また動物細胞を用いた場合、精製酵素とは生体内物質の濃度依存性が大きく異なることも見いだした。この違いは HO の還元が細胞内ではより速いことに起因すると考えられる。また、新規ヘム代謝産物の生成量はいずれの細胞においても僅かであったが、その絶対量および通常生成物との相対生成量は細胞株の種類によって大きく変化した。この結果は、多量の新規生成物を与える細胞が存在する可能性も示唆しており、今後、HO 新反応の生理的意義解明にも興味を持たれる。

2. 新規 IsdG 型ヘム分解酵素に関する研究

HO はほ乳類、植物、細菌など多くの生物に幅広く分布しており、そのほとんどは類似のアミノ酸配列・立体構造を有している。しかし近年、一部の細菌には全く構造の異なるヘム分解酵素(IsdG 型)が存在し、細菌の宿主への感染や病原性発現などにおいて重要な働きをしていることが示された。我々はこれら新型ヘム分解酵素の構造および反応解析にも取り組んでいる。

A) 結核菌由来”MhuD” 前年までの研究で、結核菌における IsdG 型酵素“MhuD”のヘム分解生成物は、従来型 HO や他の IsdG 型酵素の生成物とは異なることを明らかにしていた。本年は MhuD 特有の生成物(マイコビルン)の大量調製を行い、NMR スペクトルの測定などにより、その構造を決定した。

まず、MhuD タンパク質を大量調製し、ヘム分解反応を高濃度かつ大容量で行った。反応液からのヘム代謝産物の効率的な抽出法を確立し、薄層クロマトグラフィー・HPLC を組み合わせた精製法も開発することで、マイコビルンの大量調製・高純度精製に成功した。得られたマイコビルン(2種の異性体)の構造を NMR などの測定により決定した(図2)ところ、前年までの予想通り、マイコビルンの開環部炭素はアルデヒド基として保持されていた。この構造は、MhuD 反応で CO が生成しない結果をよく説明している。また予想に反し、環上の酸化修飾はβ- または δ-メソ位で起こることも示された。これらの構造はマイコビルンの吸収特性とよく一致するだけでなく、IsdG 型酵素における位置選択性の解釈に疑問を投げかける結果であった。以上の結果により、MhuD の特異な生成物構造が明らかとなり、CO を遊離させる HO 反応とはポルフィリン環開裂機構が大きく異なることが示された。

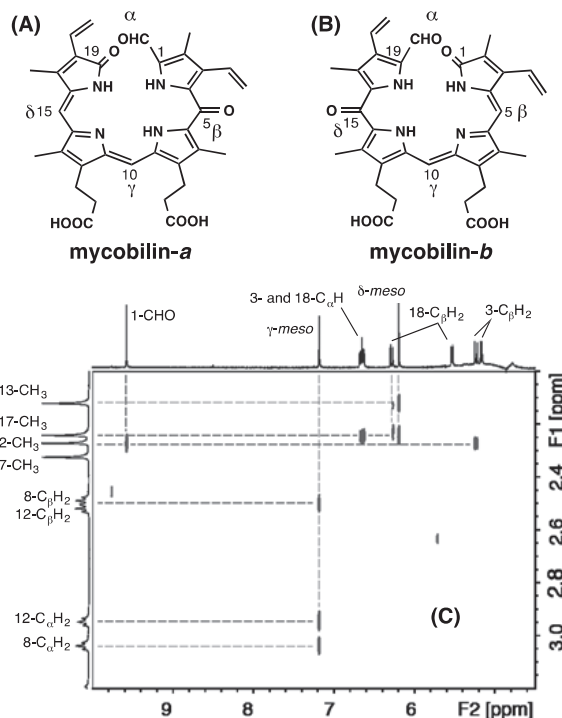


図 2 マイコビルンの構造と NMR スペクトル

B) 黄色ブドウ球菌由来”IsdG”, “IsdI”

MhuD における劇的な機構変化は、酵素に結合したヘムの大きな歪み(ラップリング)に起因すると考えられる。しかし、同じくラップリングしたヘムを持つ黄色ブドウ球菌由来のヘム分解酵素(IsdG, IsdI)では開環部の炭素が CO として遊離すると考えられており、我々の提案と矛盾していた。そこで IsdG, IsdI 反応における CO 生成を実験的に検証したところ、両酵素ともほとんど CO を発生させていないことが示された。さらなる生成物解析により、両酵素の主生成物はホルムアルデヒドであることが明らかとなった。この結果は IsdG/IsdI のメカニズムも従来型 HO とは大きく異なることを示している。また、アルデヒドを生成する点で IsdG/IsdI は MhuD と類似しており、これらの酵素に共通する構造要因、ラップリング、によって特殊な反応が誘起されているとの提案が支持される。

以上の結果は IsdG 型酵素によるヘム分解機構の特殊性を示すだけでなく、一部の細菌における特殊なヘム代謝産物が未知の生理機能を有する可能性も示唆している。

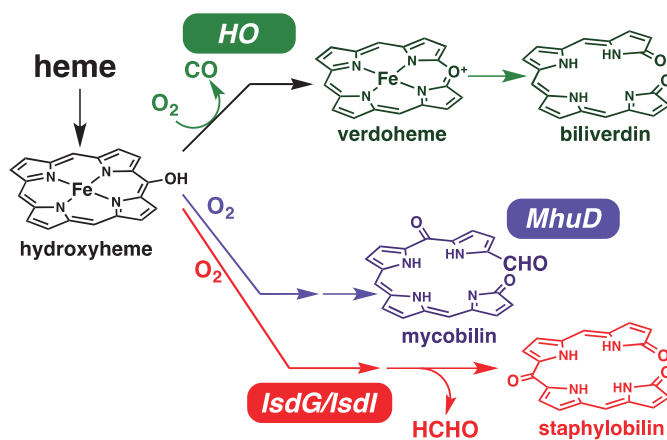


図 3 HO, MhuD, IsdG/IsdI によるヘム分解反応の比較

【研究活動報告】 生物分子機能計測研究分野 (2012. 1~2012. 12)

教授:石島 秋彦

助 教:井上 裕一, 福岡 創

研 究 生:佐藤 政秋, 阿部 淳(2012.8~)

大学院生:佐川 貴志, 山崎 充, 中嶋 瑞樹, 永田 光範, 分部 寛道

本研究分野では、生体分子モーターの動作メカニズムについて研究活動を行っている。2012 年の研究活動としては、以下のように概括される。

1.大腸菌内複数べん毛モーターの回転の同時計測による細胞内情報伝達の様子の計測

バクテリアは外界の環境を極に存在する受容体で受け取り、その情報を細胞内で伝達し、モーターは時計回り(CW), 反時計回り(CCW)と回転方向を切り替えて、好ましい環境に向かっていく。大腸菌は忌避物質が結合すると、細胞内の CheY タンパク質がリン酸化し(CheY-P)、このリン酸化 CheY がモーター基部位に結合することによりモーターの回転が逆転する。現在までに、この情報伝達に関与するタンパク質の同定、その細胞内における局在などが研究されてきたが、どのような経路・手段で情報伝達物質が細胞内を伝わっていくのか、モーターはどのようにして回転方向を変換するのか、などの疑問は未だ解決していない。我々は 1 細胞内における複数のモーターの回転を同時に計測することにより、この謎を明らかにしようとしている。2011 年 5 月に *Biophysical Journal* に掲載された方式を踏襲し、以下の研究を行っている。

リン酸化された CheY-P はモーターから解離後、脱リン酸化される必要がある。脱リン酸化は、CheZ により行われているが、このタンパク質の局在の意義がまだ不明である。そこで、CheZ を極に局在させるのに必要なタンパク質、CheAs を発現しない系において、複数のモーターの回転の様子を計測した。その結果、CW から CCW の回転の転換は、モーターの位置に依存し、転換タイミングの時間遅れがモーター間の距離依存性が見られたが、CCW から CW への転換は距離依存性が見られなかった。この結果は、CheZ を極に局在させた場合と細胞質内に一様に分布させた場合のシミュレーションと一致した。現在、この違いがマクロな応答にとってどの程度重要なのかどうかを検討している。

さらに、モーター基部位への CheY-P の結合の様子を確かめるために、GFP を融合させた CheY-P を発現させ、テザードセルにおいて回転中心の蛍光強度の変化と回転の様子の同時計測を行った。その結果、CW 回転中、回転中心に強い蛍光スポットが現れ、CCW 中には見られなかった。この結果は、複数の CheY-P がモーター基部位に強い協同性を持って結合・解離を行っていることを示す。また、その際の CheY-P の数は約 20 個と見積もられた。この結果は、モーターの結合部位である、FliN の数、36 に比べて少ない値である。このことが何を意味しているかを現在、検討中である。また、蛍光画像の取得のため、1 フレームあたりの時間が比較的長い(20 frames/s)であるため、より詳細を検討するため、時間分解のをあげた計測系の開発に取り組んでいる。

2.ケージド化合物を用いた大腸菌細胞伝達の様子の計測

大腸菌がいかにして外界の刺激に反応するかを調べるために、局所的刺激による応答の計測を行うために、ケージド化合物、活性化用レーザーなどの導入を試みている。現時点では周囲の溶液の状態を変化させたときのモーターの回転の様子を計測しているところである。誘引物質であるセリン、忌避物質であるバリン、ロイシン、ニッケルなどを加えたときの回転の応答を計測した。さらにケージド化合物を導入し、一様に照射した場合

レーザーにより局所的に短時間に照射した場合などを行っている。

さらに、レーザー照射のタイミングを自動化するプログラムを開発し、回転変換から 60ms 後にレーザーを照射するシステムを構築した。現在、単一ビーズ、ダブルビーズでの研究を行っている。

3. バクテリアべん毛モーターの温度依存性と固定子の結合・解離

バクテリアべん毛モーターの回転の温度依存性は、12℃から 40℃まで回転速度、発生トルクは温度に依存して上昇した。しかし、40℃以上では回転速度、発生トルクはほぼ 0 まで減少した。これは非可逆的な現象(変性など)ではなく、温度を下げると再び復活し、さらにこのサイクルを複数回繰り返すことが可能であることがわかった。その立ち上がり過程を詳細に調べると、ステップ状に上昇していることがわかり、そのステップの大きさは最大トルクから換算すると 11 となる。この 11 という値は固定子の数と一致する。つまり、温度上昇により固定子がモーターから可逆的に解離することを意味している。さらに、細胞の膜電位、細胞内濃度の温度依存性も Oxford 大の Richard Berry 研との共同研究で明らかにしている。これらの現象を説明するモデルを現在構築中である。

4. 褐色脂肪細胞を用いた熱計測システム

褐色脂肪細胞はほ乳類において体温維持など重要な役割を示す。この詳細については、その解剖学的、生理的には研究されてきたが、1細胞レベルの研究はまだ進んでいない。我々はまず褐色脂肪細胞の調整からはじめて、活性を保った細胞の調整方法の確立を行った。次に、刺激ホルモンであるノルエピネフリンを加えた際の酸素消費量の変化を計測した。その結果、ノルエピネフリンを加えて数分後に酸素消費が上昇し、10分程度で収まった。また、断熱状態における細胞溶液の温度変化を計測したところ、0.2 度程度の溶液の温度上昇を計測できた。この温度上昇からの 1 細胞の発熱量は過去に発表されている値とほぼ同一であった。さらに、1細胞レベルでの熱計測を行うために、共同研究により、バイメタル型カンチレバーを用いた計測を行った。その結果、ホルモン刺激後に一過性のカンチレバーの変位を計測することができた。ホルモンなしでの溶液交換ではそのような刺激がないことから、褐色脂肪細胞による発熱であることを示唆している。その際の、カンチレバー先端の温度変化は数十ミリケルビンであった。この結果から、細胞は数百ケルビンの発熱であることを示唆している。さらに、長時間計測により、細胞による発熱現象とその減少をとらえることに成功した。この現象を単純な化学反応式で説明することに成功し、各速度定数を見積もることができた。

5. CNT 上の生体分子の局所加熱による運動解析

CNT 上にミオシン分子を固定し、その上を相互作用して運動するアクチンフィラメントの運動を解析した。その結果、運動再構成系と同様の滑り速度を実現することに成功した。さらに、CNT 端点にレーザーを局所的に励起し、その際のアクチンフィラメントの運動を計測した。その結果レーザー照射中にアクチンフィラメントの滑り速度が上昇し、レーザー照射をやめると、滑り速度が元に戻った。この結果は、レーザーによる CNT の加熱、活性化が CNT 表面のミオシン分子に伝導され、活性化されたことを示唆する。現在は、データ数を増やし、レーザー限からの距離依存性などを検討中である。また、アクチンフィラメントの滑り速度変化は、CNT 上において、レーザー照射部から近いところの方が遠いところより大きいことがわかった。このことは CNT 上を熱が伝搬するが、熱拡散により徐々に CNT の温度変化が小さくなっていることを示す。有限要素法により CNT の熱伝導率を見積もったところ、約 $1,000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ となり、非常に高い値であった。この結果は、水中における CNT の熱伝導率を初めて計測したこととなる。

【研究活動報告】 生命分子ダイナミクス研究分野 (2012. 1～2012. 12)

教 授：高橋 聡

准 教 授：佐上 博

助 教：鎌形 清人

博士研究員：小井川 浩之

大 学 院 生：中野 駿介，川口 敏史，斉藤 翔，鈴木 雄太，
高橋 聖弥，田部 真吾，渡辺 優，阿蘇 裕樹，
齊藤 雅嵩，村田 崇人

本研究分野ではタンパク質の構造と機能を物理化学の立場から理解し、将来の応用研究に役立てることを目的とした研究活動を継続している。2012 年の研究活動は以下のように概括される。

1. ラインフォーカス型共焦点顕微鏡によるマイクロ秒分解一分子観察装置の開発

フローセルとライン型共焦点顕微鏡を組み合わせることで、数十マイクロ秒の時間分解能で一分子の蛍光強度変化を連続追跡する装置を開発した。従来の一分子蛍光分光法において、時間分解能を決めるのは、単位時間当りに検出できる光子数である。強いレーザー光励起により、蛍光色素は S_0 状態と S_1 状態を行き来することで多数の光子を発するが、 T_1 状態が生じることで蛍光の発生が止まってしまう。本装置では、 3O_2 存在下で蛍光観察を行うことで、蛍光色素の T_1 状態をクエンチさせ、単位時間内に得られる蛍光光子数を増やす工夫を行った。このために、フローセルを用いて新鮮な試料と 3O_2 を供給した。さらに、高速で流れる分子を継続観察するために、ラインフォーカス型の共焦点光学系を用いて観察体積を増やした。これらの工夫により、単位時間当りに検出できる光子数を増やし、最大で 20 マイクロ秒の時間分解能による一分子蛍光観察を可能にした。また、検出光子数を増やしたことで、蛍光観察で得られる FRET 効率の分解能も向上できた。

開発した装置を用いて、二状態のフォールディングを示すプロテイン A の B ドメイン (BdpA) について、平衡変性過程を観察した。BdpA の 22 番目と 55 番目のアミノ酸残基にシステインを導入し、Alexa488 と Alexa633 をラベルした。バルクレベルの蛍光観察を行い、ラベル化した試料の FRET 効率が変性剤濃度に対して協同的に変化することを確かめた。これは試料が天然状態から変性状態に二状態的に変化することを示している。次に、開発した装置を用いて、一分子レベルにおける BdpA の変性転移を観察した。グアニジン濃度が 0M から 6M の溶液について、180 マイクロ秒の時間分解能の時系列データを多数得た。得られた時系列データを FRET 効率のヒストグラムに変換したところ、変性剤濃度が増えるにつれ、FRET 効率が減少することが示された。

FRET 効率の分布幅は、天然状態である 1M のデータでは比較的狭く、実験の光子数から推定されるショットノイズ幅とほぼ一致した。これは、天然状態の構造が比較的均一であることに対応する。一方で、変性状態について得られた分布幅は、光子数から推定されるショットノイズ幅よりも大きかった。特に、2M や 3M などの比較的低濃度のグアニジン溶液において、この効果が顕著だった。この結果は、変性状態内の複数の構造間を観測の時間分解能とほぼ同じ時定数にてタンパク質がジャンプしていることを示唆する。

この他、台湾のアカデミア・シニカの Rita Chen 博士との共同研究として、ユビキチンの高速一分子観測実験を行った。さらに、神戸大学医学部の濱田大三博士との共同研究として、哺乳細胞由来 WASp の GTPase 結合ドメインについての一分子観測にも成功した。これらの測定により、開発したラインフォーカス型共焦点顕微鏡が、多くの試料に容易に応用できることが示された。

2. 一分子蛍光と拡散の同時計測法によるペプチド基質と分子シャペロン GroEL の結合状態

フローストストップ法による一分子拡散計測実験の応用として、分子シャペロンである GroEL とシャペロン結合性ポリペプチドである SBP との間の結合と構造変化を観測した。SBP に蛍光色素をラベル化し、GroEL 存在下と非存在下において、SBP が発する蛍光強度と拡散運動による位置変化を同時測定した。ラベル化した SBP の蛍光強度は、GroEL と結合することで上昇する。一分子観測を行ったところ、GroEL 存在下で観測した一分子データには、蛍光強度が強い成分と蛍光強度があまり変わらなかった成分が現れた。さらに、拡散定数の測定から、蛍光強度が強く現れた成分はほぼ 100% が GroEL と結合した成分であること、また、蛍光強度が変わらなかった成分には、GroEL と結合した成分と結合していない成分が混在することがわかった。このように、一分子蛍光測定と拡散測定を同時に行うことで、タンパク質の構造特性を詳しく調べられることが示された。

3. タンパク質デザインを目指した一分子ソーターの開発

新しい構造を持つタンパク質をデザインするための新しい戦略として、我々は mRNA ディスプレイ法と一分子選別法を組み合わせた手法の開発を目指している。一般に、mRNA ディスプレイ法では、mRNA とタンパク質の複合体をライブラリーとして作り、カラムなどへの吸着を利用して特定の特性を持つ配列を選択する。本手法では、ライブラリーの蛋白質部分に蛍光色素をラベルし、分子毎に蛍光信号を検出することで、特定の構造を持つと判断されたタンパク質を選択し、最後に mRNA の配列を読むという作業を行う。この手法により、カラムなどへの吸着現象に頼らずに、タンパク質構造によるライブラリーからの選択が可能になると思われる。

この手法の鍵となるのが、一分子レベルで蛍光信号を検出／判断し、分子を選別する一分子ソーターである。これまで、細胞レベルのソーターは実用化されているものの、一分子レベルのソーターは研究レベルでも報告がなされていない。本年度は、この一分子ソーターの開発を行った。

一分子ソーターの開発が難しい原因として、一分子検出のために一般の顕微鏡レンズを用いる場合に、顕微鏡レンズの焦点深度が浅いために、流路を流れる全ての分子の検出が難しいことが挙げられる。そのため、本研究では、焦点深度を比較的大きく設定できる球面鏡型の光学系をベースに、マイクロ流路を加工した基板の観測が可能なように倒立型の光学配置とした光学系を新たに設計した。完成した光学系は、設計通りの大きな被写体深度と広い視野を持ち、インターカレーターを使って DNA の一分子レベルの可視化が可能であることを確認した。次に、試料を一分子レベルで選別するための流路作りを行った。窒素ガスの圧力を用いたポンプと、マイクロソレノイドバルブを組み合わせることで、観察流路内の試料の流れを 100 ミリ秒以内に切り替えることを可能にした。

最後に、装置の自動化を行った。EMCCD により観測した画像をリアルタイムで解析し、流路の分岐部分より上流の位置における蛍光強度を基準にして、粒子の選り分けを行なわせた。その結果、一時間に 4000 個以上の粒子を 70% 以上の正確さで、2 時間以上安定して選別を行うことを可能にした。今後、本装置の高速化と高感度化を進めるとともに、装置を用いた選別実験を実施する予定である。

4. 走査型顕微鏡を用いた発ガン制御因子 p53 の構造解析

発ガン制御因子である p53 は、特定の DNA 配列に結合し、さらに、多数の相手と相互作用を行うことで、細胞周期の調整などを担う重要なタンパク質である。p53 は、配列の一部に天然変性領域を持つため、全長での結晶化等は不可能であり、構造特性の解析が難しいタンパク質の一つである。本研究では、米田研究室との共同研究として、天然変性領域の構造解析も可能な走査型顕微鏡を用いることで、p53 の構造解析を行うことを目的とした。

走査型顕微鏡での解析を行うために、はじめにマイカ基板と金基板に適当な濃度で p53 試料を固着させるための条件の検討を行った。試行錯誤の末に、p53 が機能を持つ 4 量体構造を保ったまま p53 を固定化するための条件を見いだした。得られた試料について、原子間力顕微鏡による観察を繰り返した。その結果、基板ごとに p53 の構造特性がやや異なって観察されること、さらに、DNA 結合ドメインに対応すると思われるドメインの配置が、分子毎に異なって観察される場合があることを見いだした。これらの結果は、これまでに提案されている p53 の構造モデルに対して有力な情報を与えるものである。

【研究活動報告】**高純度材料研究分野** (2012.1～2012.12)

教授：一色 実
兼任教授：佐藤 俊一
准教授：三村 耕司
助教：打越 雅仁
受託研究員：金原 正典
博士研究員：藤田 健資
大学院生：佐藤 俊介，金子 祐太

本研究分野では、超高純度素材作製のための精製手法およびプロセスの開発、高純度素材の特性解明と不純物の与える影響の解明等について研究を行っている。H24年の研究は以下のように概括される。

1. イオン交換法による金属の高純度化に関する研究

近年の半導体電子産業において、高純度金属の役割はますます高まってきている。特に将来の赤外領域での受発光素子、太陽電池として期待されているシリサイド系半導体の実現のためには、構成元素の一つである遷移金属を現状よりも更に一桁純度を向上させ、99.999999% (7N) 以上に精製する技術の確立が求められている。

金属を効率よく精製するためには、分離対象不純物によって適切な精製法を選択し、なおかつそれらを適切な順序で適用しなければならない。当研究分野では、湿式精製、還元抽出、乾式精製からなる精製工程を提案し、種々の遷移金属の高純度化に成功している。しかしながら、上述の7N以上の高純度金属の精製技術は未確立であり、半導体分野、基礎科学分野の今後の発展のためには、更なる高純度化が要求されている。

湿式精製、還元抽出、乾式精製の内、最初の工程である湿式精製は金属性不純物の除去を主目的としており、生成物の純度は湿式精製の効率に依存する割合が大きい。従来の精製法による高純度金属の純度が7N未満にとどまっているのは、遷移金属不純物の除去が不十分である事が理由である。当研究分野では、湿式精製にカラム法を用いたイオン交換法を採用し系統的な研究を行って来たが、イオン交換反応の素過程を明らかにし、より精細な吸着脱離反応の制御を行う事で、精製効率の向上を図る事が可能である。イオン交換反応による分離は、溶媒からの各イオン種のイオン交換樹脂への分配比の差を利用するものであり、吸着可能イオン種の存在率が基礎となる。

そこで、溶媒中の金属錯イオン種の分布を調査し、イオン交換樹脂への分配係数との関連および吸着・脱離速度を明らかにする事を目的として研究を行なった。解析手法として多変量解析を採用し、アプリケーションを開発した。

2. 特殊溶解精製法による高融点金属の高純度精製

ULSIなど高機能デバイスの製造・開発には、高融点金属への需要も多く、その際不純物を極低減化した高純度金属が求められる。高融点金属の溶解による高純度精製法として、電子ビーム溶解(EBM)が知られるが当研究室で開発した水素プラズマ溶解(HPAM)も有望である。

(a) 常圧および減圧水素プラズマアーク溶解による金属 Zr の高純度精製

HPAMは、常圧溶解法であるにも関わらず、EBMなど高真空溶解と同様に蒸気圧の高い金属不純物の蒸発除去及び脱酸等が可能であり、これまでTa,Hf,Mo等の高純度精製に有用な事を明らかにしてきた。今回はZrを対象にHPAMを行い、その精製効果を検証した。

公称純度99.2%で比較的低純度の市販Zr(O,N,C,Hfを除く不純物合計濃度は約0.6 mass%)を原料に、小

型プラズマアーク溶解炉を用い、プラズマ出力5～7 kWで約30 gを溶解精製した。プラズマ生成ガスにはAr及び10～50% H_2 +Arを用い、溶解は片面5～30分、試料を裏返し同時間、計2回行い、不純物除去に対する水素量、プラズマ出力や溶解時間の影響を検討した。また、精製効果の向上を目的に、排気系に取り付けたダイアフラムポンプを使用し、減圧(約8 kPa)下でのHPAMも行った。前者を常圧HPAM、後者を減圧HPAMと呼ぶ。溶解前後のZr分析にはグロー放電質量分析(GDMS)装置を用い、ほぼ全ての金属不純物元素の低減化挙動を調べた。

常圧および減圧HPAMでも、水素量と出力の増加に伴い精製効果は向上し、Zrに比し蒸気圧が高い金属不純物(Fe, Al, Cr, Sn, Teなど)の蒸発除去が観察された。特に減圧HPAMでは、水素量および出力増加の効果が常圧時より顕著に発現し、精製効果の一層の向上が確認された。その結果、減圧50% H_2 +Arプラズマ溶解(7kW) 60分で不純物の合計濃度(O, N, C, Hfを除く)は0.1 mass%以下に低減でき、純度99.9%以上のZrが得られた。またHPAM時の試料減量率は、常圧時に比べ減圧で1/10以下と低くなる興味深い結果が得られた。したがって、前記99.9%以上のZrが得られた際のZr蒸発損失は1%以下と非常に小さく、EBMなどと比べ減圧HPAMはZr損失の少ない効率的な溶解精製法であることが実証された。

(b) 電子ビーム溶解による金属Vの脱酸とV水素化に対する酸素濃度の影響

金属Vの脱酸にEBMが有用な事を明らかにした。次に、公称純度99.7%の市販金属V(酸素約1.4 mass%)を原料に、溶解時間を変えてEBM処理し、酸素 0.3～1.2 mass%の金属Vを作製した。これに酸素約100 mass ppmの金属Vを加え、Vの水素化および水素化物相中の水素拡散に対する酸素濃度の影響を産総研と共同で調査した。その結果、酸素濃度の増加に伴いVの水素吸蔵量が相対的に減少し、また酸素>0.4 mass%になると生成する水素化物相が変化し、水素の拡散が遅延する事が分った。

3. 高純度金属の機械的特性

金属を高純度化すると、種々の特性が従来考えられていた挙動とは全く異なる挙動を示す事が知られている。この事は、本来の特性が現れたととらえるべきであり、このような本来の特性を明らかにする事は、現在とは全く異なる将来の新たな材料設計のための基礎的知見を得る事につながる。室温付近で特に純度に敏感な特性として、機械的特性、耐酸化特性があげられる。

本年度は、代表的な体心立方晶である高純度Feの機械的特性について、電子線後方散乱回折(EBSD)による局所方位差分布を高精細に調べ、塑性変形によって導入される転位密度の分布を明らかにした。同一試料に対して陽電子寿命測定法により格子欠陥の形成についても測定を行った。陽電子寿命測定法では寿命成分を解析する事により、空孔密度と転位密度の導出が可能である。EBSDから得られた転位密度分布と陽電子寿命測定法から転位密度分布の傾向は良く一致しており、これらの解析手法の妥当性が示された。

4. 放射線検出器用化合物半導体の高純度化に関する研究

新たな放射線検出器用材料として構成元素の原子番号が共に大きい BiI_3 に着目し、研究を開始したが、市販 BiI_3 の純度が低いという問題がある。放射線検出器材料は、高抵抗かつキャリアの高移動度が要求されるため、高純度化が必須である。本研究では市販の高純度Biと高純度沃素を原料に高純度 BiI_3 を合成し、GDMS分析により市販低純度 BiI_3 との不純物濃度の相違を調査した。またブリッジマン法、気相成長法による結晶成長とその際の高純度化を検討した。

【研究活動報告】 機能材料微細制御研究分野 (2012.1~2012.12)

教 授：鈴木 茂

准 教 授：篠田 弘造

助 教：藤枝 俊

大 学 院 生：丹野健徳, Kwon Eui-Pyo, 佐々木 駿二, 福田 健二,
安田 悠, 福岡 誠之, 宮村 渉, 吉野 絢, 神谷 忠弘,
小鹿 裕希, 堀田 孝治

本研究グループは、金属や金属酸化物を中心にした無機系の物質・材料の機能の発現機構解明や制御等に関する研究課題に取り組んでいる。3 月には、社会人として大学院後期課程に在籍していた高橋洋平が博士を取得し、福田健二、安田悠は大学院前期課程を修了し就職した。また、丹野健徳、佐々木駿二は進路を変えることになり研究室を離れた。Kwon Eui-Pyo は大学院後期課程を9 月に修了し、日本学術振興会の特別研究員として在籍していたが、12 月に韓国の国立研究所への就職が決まり、韓国に帰国した。また、福岡誠之、宮村渉、吉野絢は昨年に続き大学院博士課程前期課程に在学し、修士論文の研究に取り組んでいる。4 月からは、神谷忠弘、小鹿裕希、堀田孝治が前期課程に入学し、新たに研究室に配属となった。2012 年の活動を概括すると以下の通りである。

1. 水溶液中における鉄系酸化物の反応過程および構造変化の解析

二価および三価の鉄で構成された Green Rust (GR) と呼ばれる水酸化鉄が酸化すると、三価の鉄のみで構成された goethite および lepidocrocite のオキシ水酸化鉄などに変化する。このような反応は水溶液中で金属鉄が腐食する初期過程においても起こると考えられ、その反応過程の解析は鉄鋼の腐食や防食を考える上で重要である。本研究グループでは、化学的手法により合成した GR の懸濁液を雰囲気制御して酸化させて、その過程を溶液の電気化学的測定や X 線回折測定などにより調べている。本年度は、GR 懸濁液の酸化過程をその場測定の Fe-K 吸収端の X 線吸収分光法により調べた。一連の空気酸化による GR 懸濁液中の Fe の化学状態および局所構造の変化を調べたところ、GR 中の Fe の化学状態と局所構造が同時に変化し、水溶液を介して GR が lepidocrocite に変化していることを明らかにした。また、異種イオンとして W イオンを添加した GR 懸濁液の酸化過程についても調べ、Fe-K および W-L₃ 吸収端のその場 X 線吸収分光測定も行った。これらの測定から、GR 懸濁液に W イオンを添加することにより微細な酸化物が生成することを明らかにした。

2. 金属・合金ナノ粒子の構造および物性評価

金属および合金のナノ粒子において種々の特性を発現させるには、粒子の特性と粒径、形態、結晶構造、組成等との関係を把握し、それらの知見を利用して粒子を合成することが必要になる。本研究グループでは、多価アルコール（ポリオール）を用いた液相法によりナノ粒子を合成し、その構造および特性の評価を行っている。本年度は、等比組成の FePt 合金微粒子を合成し、その熱処理による不規則－規則変態の解析を行った。合成した粒子は FePt 合金相および Fe と Pt の酸化物から構成されていることを示すと同時に、それらの粒子を還元雰囲気下で熱処理すると不規則－規則変態を起こし、Fe と Pt の酸化物が還元されて合金化することを示した。Fe と Pt の酸化物の還元反応は、FePt 合金相における不規則－規則変態温度と密接に関係していることを示唆する結果も得られた。

一方、ポリオール溶液中で合成した FeNi 水酸化物微粒子を還元雰囲気下で熱処理することにより、FeNi 合金微粒子を合成するプロセスも検討してきた。ポリオール中の Fe と Ni の投入金属塩比を変化させることにより FeNi 水酸化物微粒子が得られ、それを還元すると広い組成範囲の FeNi 合金微粒子が得られることを示した。本年度は、特に FeNi 合金微粒子と Fe-Ni 二元状態図との関連について調査した。Fe 濃度が高い FeNi 水酸化物微粒子を 400℃程度で還元すると bcc 相と fcc 相から成る Fe-Ni 合金微粒子が得られ、その割合は Fe-Ni 二元状態図から予測される割合とほぼ一致することを明らかにした。

3. 高濃度 Mn を含む鉄合金の変形における構造変化の解析

高濃度の Mn を含む Fe 基合金の中には形状記憶効果や双晶誘起塑性を示す合金があり、実用的な機能性合金として期待されている。これらの合金は一般に多結晶合金で作られ、外力に対して個々の結晶粒は特徴的な変形挙動を示す。本年度は、双晶誘起塑性を示す FeMnC 合金について、多結晶粒における変形や変態挙動を電子後方散乱回折や放射光マイクロビーム白色 X 線回折により解析した。それらの実験結果から、外部応力に対して双晶の分解せん断応力が大きな方位をもつ結晶粒で優先的に双晶変形が起こることなどを示した。また、回折斑点のエネルギースペクトルによる格子面間隔の評価から、変形に伴い多結晶内において特徴的な不均一な応力が発達することなどを明らかにした。この種の研究においては系統的なデータの蓄積が必要であるので、さらに多くの結晶粒に対し構造解析を継続して行い、微視的な不均一変形の過程の特徴を明らかにする予定である。

4. 多元系銅合金の時効に伴う析出過程解析

Cu-Ni-Si 系合金においては導電性や強度を高めるために、析出時効に関する研究は古くから行われてきたが、これらの特性に及ぼす Ni/Si の組成比、他の元素の添加の効果については不明な点が多かった。本研究では、これらの効果を明らかにするために、Ni/Si の組成比を変えた合金、微量 Fe を添加した合金を作製し、それらの X 線吸収分光測定、電気抵抗測定や硬度の特性評価を行った。Ni/Si の組成比を変えた合金に関する実験結果から、導電率を向上させるための Ni/Si 組成比、時効に伴う Fe の局所構造変化と特性変化との関係に関する情報を得た。これまで、銅合金に関しては巨視的な特性評価と組織観察を関連付けた研究が多かったが、本研究の精密な構造解析により、特性と密接に関係する元素の状態に関する重要な情報を得ることができた。これらの情報は、時効硬化を示す Cu-Ni-Si 系合金を設計する上で重要な制御因子となっている。

5. 多孔質鉄酸化物微粒子を利用した環境浄化

環境浄化のために、有害な元素や物質を効率的かつ安定に除去および固定化する技術の確立が求められている。例えば、非鉄製錬プロセスにおいては副産物として生成される As により水が汚染される。本研究グループでは、リン酸鉄および砒酸鉄の粗大粒子にアルカリ処理を施して作製した多孔質の鉄酸化物微粒子に着目して、As イオンの吸脱着を容易に行える吸着材の開発に取り組んでいる。本年度は、多孔質鉄酸化物微粒子の形態評価および熱処理によるその制御を試みた。断面 TEM 観察により、アルカリ処理により作製した多孔質鉄酸化物微粒子が、スピネル構造の微粒子の不均一な凝集により構成されていることを示した。また、アルカリ処理した多孔質鉄酸化物微粒子に熱処理を施すと、比表面積は小さくなり、細孔が大きくなることを示した。さらに、熱処理後の多孔質鉄酸化物微粒子からの As イオンの脱着率は熱処理しないものに比べ高くなることを明らかにした。

6. 多孔質鉄酸化物粒子への金属イオンの吸着と特性変化

鉄系酸化物粒子は水溶液中において、種々の金属イオンを吸着する。本研究グループでは、スピネル型構造をもつ maghemite($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)と類似した結晶構造の多孔質鉄酸化物微粒子の合成を行い、それらの金属イオンの吸着を利用した新しい物質の作製を試みている。本年度は、多孔質鉄酸化物粒子に Co イオンを吸着させた後に熱処理を施すことにより、多孔質鉄酸化物粒子を構成する微粒子の超常磁性の制御を試みた。一連の磁気的性質の評価により、Co イオンを吸着させた鉄酸化物粒子では、熱処理により超常磁性のブロッキング温度が上昇し、その程度は Co イオンを吸着させていない粒子よりも顕著であることを示した。また、熱処理後において吸着させた Co は、大きな磁気異方性のスピネル構造の CoFe_2O_4 と同様の局所構造をもっていることを X 線吸収分光法により明らかにした。Co イオンを吸着させた鉄酸化物微粒子における熱処理によるブロッキング温度の上昇は、焼結による粒子サイズの増大だけでなく、磁気異方性の増加にも関連していることを示唆する結果も得た。また、鉄酸化物粒子を比較的高温で焼鈍すると hematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)に変態するが、Si イオンを吸着させるとその変態温度が顕著に上昇すること等を明らかにした。これらの結果から、金属イオンの吸着により鉄酸化物微粒子における結晶構造の安定性を制御できる可能性を示した。

【研究活動報告】 スピン量子物性研究分野 (2012. 4～2012. 12)

教 授：佐藤 卓

助 教：南部 雄亮

大学院生：三田 稔, (羽合孝文)

学部学生：竹川 詠一

本研究分野では中性子非弾性散乱を主たる実験手法として固体におけるスピンドYNAMIXSの研究を行っている。加えて、新物質合成やバルク物性測定等も行う事で新奇な巨視的量子現象の探索と解明を目指している。本研究分野は 2012 年 4 月に発足した。従って、2012 年は研究室の実験装置整備が研究活動の中心となったが、いくつかの研究課題に関しては新しい進展も得られている。それらは以下のように概括される。

1. 籠目格子反強磁性体における磁場中量子臨界現象の可能性

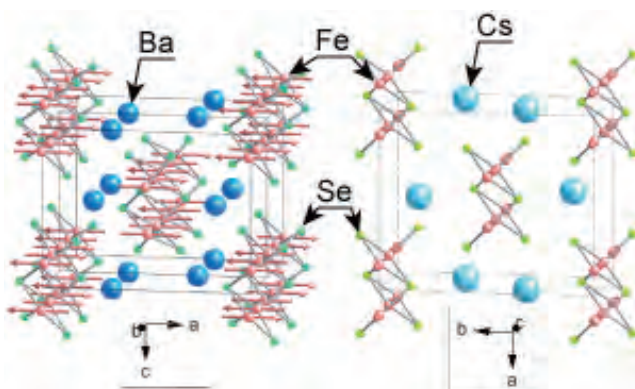
籠目格子とは三角形の頂点共有で形成される格子であり、籠の織り目と同じネットワークを持つ事からこの名称を持つ。籠目格子上に量子性の高い $s = 1/2$ スピンが配置され、さらに最近接磁気モーメント間に反強磁性相互作用が働く場合、この系は典型的な 2 次元量子フラストレート磁性体となり、低温で極めて特異な巨視的量子現象を示すと予想されている。

我々はこれまで $A_2Cu_3SnF_{12}$ ($A = Rb, Cs$) 化合物をモデル物質として量子籠目反強磁性体の低温物性を調べてきた。これまでの研究で $A = Rb$ の系では、風車型 valence bond solid 状態(非磁性シングレット状態)が、 $A = Cs$ の系では長距離反強磁性秩序がそれぞれ形成される事が分かっている。今回我々は $A = Rb$ の系に磁場を印可する事でシングレットギャップを抑制し強磁場中でのモーメント誘起量子相転移の可能性を探った。

過去の研究から、ゼロ磁場でのシングレットトリプレットギャップは大凡 2.5 meV 程度であり、 $H = 5$ T までではギャップは線形に減少する事が分かっている。今回我々は CNCS(米国 SNS)および BT7(米国 NIST)分光器と 15 T 級マグネットを組み合わせる事で $H > 5$ T におけるギャップの振る舞いを観測した。その結果、シングレットトリプレットギャップは $H > 8$ T で線形からのずれを示し、15 T までの磁場領域でギャップが完全に抑制される事はないことが分かった。この原因は系内に存在するジャロシンスキー守谷相互作用や g テンソル主軸の傾きによるものと予想される。

2. 鉄系スピン梯子系の磁性

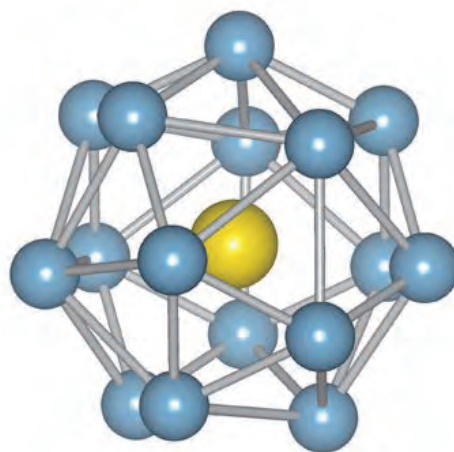
鉄系超伝導は鉄-ニクタイトド/カルコゲナイドが形成する二次元面を舞台としている。我々は異なる次元での超伝導誘起を追い求めて、梯子型構造を持つ AFe_2X_3 ($A = Rb, Cs, Ba$; $X = S, Se, Te$)を研究している。銅酸化物超伝導体においても、 $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ 等のスピン梯子物質が超伝導機構解明に一定の寄与を与えたことを鑑みると、鉄系でも次元性の異なる超伝導を



誘起し、発現機構や次元の重要性に迫ることは重要であろう。 AFe_2X_3 では鉄の作る二足梯子が一次元方向に伸びており、構造的にスピン梯子を形成している。他の鉄系超伝導体の母物質同様、これらも超伝導状態を示さない。一方で、この系は絶縁体である事が他の多くの鉄系超伝導体母物質とは異なる。磁気秩序が存在するにも関わらず、全温度域にわたってほとんどのバルク物性に異常が見受けられないことはこの系の特徴の一つである。磁気構造を明らかにするために ANSTO (オーストラリア) の高分解能粉末回折系 ECHIDNA、および ORNL (アメリカ合衆国) の WAND を用いて中性子粉末回折実験を行った。その結果、 $BaFe_2Se_3$ ではラダー面に垂直な磁気モーメントが強磁性的に並んだ Fe_4 を単位として反強磁性的に積み上がるブロック磁性が、 $CsFe_2Se_3$ ではラダー面内に平行な磁気モーメントが単ストライプ型磁気構造を形成していることが判明した。また、更なる AFe_2X_3 の母物質の磁気構造解析を通して、鉄の形式価数が磁気モーメントの向きを、空間群や S/Se などの局所環境が磁気構造の型を決めていることが明らかになってきた。同じ化学量論比を持つ物質群で異なった磁気構造を持つことは興味深い、今後はこの磁気秩序を抑えることで超伝導誘起を実現したい。

3. 強的四極子秩序の中性子散乱による確認

よく知られているように中性子は磁気双極子相互作用を介して物質中のスピンと相互作用する。従って、通常磁気成分を持たない自由度を観測する事は出来ない。このような見えない自由度の一つに希土類元素の電気四極子自由度がある。近年精力的に研究されている $PrTi_2Al_{20}$ 化合物は Pr^{3+} が右図に示すケージ中に存在し、その局所対称性が T_d であることから非磁性電気四極子自由度の可能性がある。実際これまでの研究によると、 $PrTi_2Al_{20}$ は低温 ($T \sim 2$ K) で比熱に異常を示すものの帯磁率には異常が現れず、非磁性電気四極子自由度が秩序化しているものと予想されていた。しかしながらマ



クロ物性測定からは秩序状態の詳細は分からず、ミクロな手法による秩序状態の解明が望まれていた。我々は中性子非弾性散乱と磁場中中性子回折を組み合わせる事でこの問題にチャレンジした。まず、中性子非弾性散乱でこの系の無秩序状態における結晶場分裂の様子を完全に決定した。この結果、 Pr^{3+} の基底状態波動関数が $\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{6}}|4\rangle - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}|0\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{6}}|-4\rangle$ および $\sqrt{\frac{1}{2}}|2\rangle + \sqrt{\frac{1}{2}}|-2\rangle$ であることを確認した。これらの波動関数は確かに非磁性で、かつ四極子の自由度を持っている。これらは非磁性ではあるが磁場中での磁気モーメントの誘起に違いが有るため、磁場中の実験を行う事でこの系の秩序変数を決定できる可能性がある。そこで我々は磁場中での中性子回折実験を行った。その結果、 $H//[001]$ の条件で 220 および 440 核反射位置に $T < T_c$ での臨界的な磁気反射強度増強が見られた。この結果は、秩序変数として $\langle O_{20} \rangle = [\langle (3J_z^2 - J^2)/2 \rangle]$ が有限に残る強的四極子秩序である事を意味している。誘起モーメントの大きさ、およびその常磁性状態との比較も定量的な一致を示す。一方で、強的秩序に伴うべき結晶構造の歪みは測定限界以下であり、より詳細な極低温回折実験が望まれる。

【研究活動報告】ナノスケール磁気デバイス研究分野 (2012. 1～2012. 12)

教 授：北上 修

准 教 授：岡本 聡

助 教：菊池 伸明

助教(研究特任)：後藤 龍太

大 学 院 生：古田 正樹，相澤 宗太郎，阿部 大輔，栗山 直也，
宮坂 奨

学 部 学 生：門ノ沢 和也，草薙 勇作

本研究分野では、ナノスケールに微細化された磁性体の構造、基礎物性及び磁化挙動を明らかにすると共に、将来の磁性メモリの超高密度化に不可欠な新規な磁性材料、メモリ構造、動作方式の研究を進めている。2012年度は、磁性体の挙動に重要な影響を及ぼす磁化緩和定数の系統的決定、高速かつ低磁場の磁化操作を期待できる動的磁化反転の試み、新しいスピン制御法であるマイクロ波アシスト磁化反転の基礎検討を行った。それらの成果は以下のように概括される。

1. 垂直磁化多層膜の磁化緩和定数の系統的評価

磁化のダイナミクスは LLG (Landau-Lifshitz-Gilbert) 方程式で表現される。この式に現象論的に導入された磁化緩和項は、磁化反転速度、スピントルク磁化反転の臨界電流、熱揺らぎなど、様々な特性に影響を及ぼす。そうした事情から、近年磁化緩和に関する研究が実験・理論の両面から盛んに展開されている。しかし先端磁気デバイスにおいて重要な位置を占める垂直磁化多層膜に関しては研究例が限られている。そこで当研究室では、代表的な垂直磁化多層膜である Co/Ni, Pd 多層膜について磁化緩和定数 α を時間分解磁気光学カー効果 (TRMOKE) により評価した。測定例を図 1(a)に示す。磁化の歳差運動周波数は外部磁場とともに増加し、その振幅は時間と共に減衰する。図の赤線は LLG 方程式によるフィッティングで、これより緩和定数 α を決定した。Co/Ni, Pd 多層膜の異方性磁場 H_k に対して定数 α をプロットした結果が図 1(b)である。いずれの場合も定数 α は異方性に依存せず一定である。この結果は、緩和定数 α と磁気異方性の強い相関を報告した先行

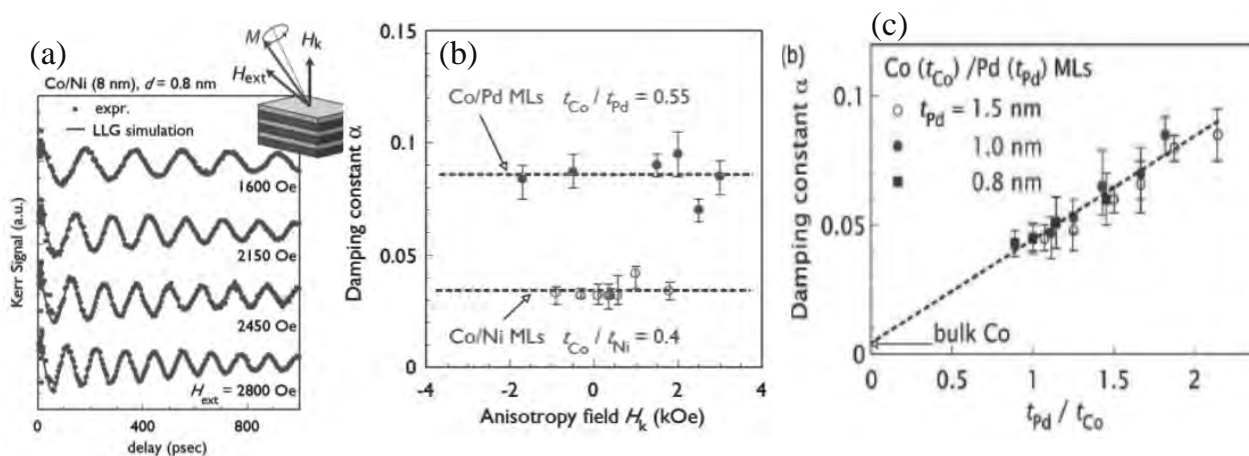


図 1 (a) Co/Ni 多層膜の TRMOKE 波形の外部磁場依存性。図中赤線は LLG 方程式によるフィッティング曲線。
(b) Co/Ni, Pd 多層膜の緩和定数の異方性磁場依存性。 (c) Co/Pd 多層膜の緩和定数の Pd, Co 膜厚依存性。

研究とは異なる. その原因は, 先行研究では多層膜の下地層としてスピン緩和の著しい Pd や Pt を介在させており, 下地層へのスピンポンピングという外的要因が影響したためと推察される. 図 1(b)において顕著なことは Co/Ni に比べ Co/Pd の方が磁化緩和が著しいことである. これは主に Pd のスピン軌道相互作用が Ni のそれより数倍ほど大きいことと関連している. こうした磁化緩和に及ぼす Pd の影響は, 図 1(c)に示す Co/Pd 多層膜の膜厚比 $t_{\text{Pd}}/t_{\text{Co}}$ 依存性に顕著に現れる. 図から明らかなように, 緩和定数 α は Pd 膜厚比にほぼ比例して増加する. Co/Pt 多層膜では Co 各層からのスピン流が Pd 層内で部分的に散逸するが, その効果による緩和定数の増分は $\Delta\alpha = 2g\mu_B g^{\uparrow}/4\pi M_s t_{\text{Co}} [1 - \exp(-t_{\text{Pd}}/\lambda_{\text{Pd}})]$ で与えられる. ここで g は g 因子, μ_B は Bohr 磁子, g^{\uparrow} はミッシングコンダクタンス, M_s は磁化, λ_{Pd} は Pd のスピン拡散長である. 本研究では $t_{\text{Pd}} \ll \lambda_{\text{Pd}}$ であるから上記増分は $\Delta\alpha \propto t_{\text{Pd}}/t_{\text{Co}}$ となり, 図 1(c)における α の直線的増加を理解することができる.

以上に述べた一連の結果より, 垂直磁化 Co/Ni, Pd 多層膜において磁化緩和定数と磁気異方性の間には必ずしも強い相関はなく, 各々を独立に制御できることが明らかになった. また様々なデバイス応用では緩和定数の最適化が求められるが, 磁性を担う 3d 遷移金属とよりスピン軌道相互作用の大きい 4d 遷移金属の比率により制御できる可能性を示すことができた.

2. 動的磁化反転による Stoner-Wohlfarth 限界の打破

最も基本的な磁化モデルである Stoner-Wohlfarth (SW) モデルでは, 磁性体内の全スピンの平行性を保ちながら準静的に振る舞うことを仮定としている. このモデルによれば, 磁化の不可逆反転に必要な磁場は磁化と磁気異方性で決まり, 一軸磁気異方性物質の磁化が x - y 面内にある場合, その反転に必要な臨界磁場は $H_x^{2/3} + H_y^{2/3} = H_k^{2/3}$ (H_x, H_y : 外部磁場の x, y 成分, H_k : 異方性磁場) で与えられるアステロイド曲線で表わされる. このアステロイド曲線 (SW 限界) を越える磁場を印加することによりはじめて磁化は反転する. しかし, 磁化の有効磁場方向への緩和より速く, かつ有限のトルクを生み出すような高速パルス磁場が磁化に作用すれば, 準静的な SW 限界を越え, 高速かつ低い磁場で動的磁化反転を期待することができる. このような実験の試みは, これまで主に加速器を用いた高速電子バンチが発生する磁場を利用して行われた. 当グループでは, 研究室環境での動的磁化反転の検証実験を行うべく, 新たに大振幅高速パルス磁場発生技術を立ち上げた. 実験に使用した試料の顕微鏡写真を図 2(a)に示す.

高速パルス電流 Cu 線路の下には, 絶縁層を介して直径 120 nm の垂直磁化 Co/Pt ドット列とそれに接するホール電極がある. Cu 線路が発生するパルスの立ち上がり時間は, LC フィルターにより $\tau_r = 70 \text{ ps} \sim 4 \text{ ns}$ の範囲で調整した. 図 2(b)はその実験結果であり, 面内パルス磁場の立ち上がり時間 τ_r が ns オーダーと長い場合には磁化反転は SW モデルに従い, パルス磁場の立ち上がりが磁化緩和より遅いために動

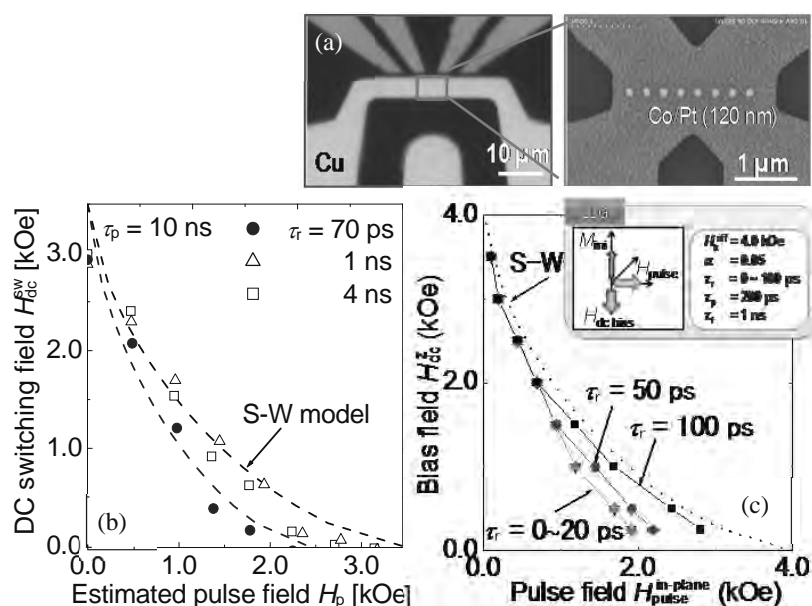


図 2 (a) 動的磁化反転実験系の顕微鏡像と Co/Pt ドット (径 120 nm) 試料部の拡大図, (b) 様々なパルス立ち上がり時間 τ_r に対する磁化反転に必要な面内パルス磁場 H_p と垂直磁場 $H_{\text{dc}}^{\text{sw}}$ の関係. 図中 S-W model と記した破線は SW モデルに基づくアステロイド曲線. (c) (b) と同一条件下での LLG 計算.

的な効果は観測されない。一方 τ_r が 70 ps まで短縮されると、磁化反転は SW 限界の内側で起きようになる。つまり高速なパルス磁場のトルクにより磁化緩和の前に磁化が歳差運動して、より低い磁場で反転するようになる。この実験の様子は LLG 方程式に基づく計算機シミュレーションによっても再現できる。図 2(c) がその結果であり、パルスの立ち上がりが $\tau_r = 100$ ps を切ってさらに短くなると、上述の動的効果による反転磁場の減少が顕著になる。

以上に述べたように、実験室環境において高速パルス磁場を用いた動的磁化反転の実証に初めて成功し、動的効果により反転磁場の SW 限界を破ることができた。

3. マイクロ波アシスト磁化反転

マイクロ波アシスト磁化反転 (MAS) は、その物理的興味のみならず、磁化反転に必要な磁場を大幅に低減できる可能性があることから、将来の超高密度記録に不可欠な技術と目されている。これまでは計算機シミュレーションによる研究が中心で、実験は国内外の 2, 3 の研究グループに限られていた。昨年度、当グループでも Co/Pt 垂直磁化膜の MAS 実験を行い、その有用性を示した。しかし、その効果は小さく、また試料サイズがミクロン程度と大きく観測された現象は非常に複雑であった。そこで本年度は試料加工技術を改良し、基礎応用の両面で特に興味を持たれるナノドットの MAS 実験を行った。図 3 の挿入図は MAS 実験用に作製した試料である。ホール電極と接する 9 個の Co/Pt ドット(径 210 nm)上に絶縁層を介してマイクロ波帯交流磁場発生用の Cu 線路が形成されている。マイクロ波を印加しない場合(図中”No RF”), 各々のドットの磁化反転に対応した明瞭なホール電圧のステップが観測される。そのうち反転磁場の小さい順に 1, 2, 3, 6 と記したドットに対するマイクロ波アシスト効果に注目する。ドット 1 では周波数 $f = 2$ GHz で反転磁場が半減するが、8 GHz ではアシスト効果は消失する。一方、ドット 2, 6 では 8 GHz のみで反転磁場が減少し、ドット 3 に対してはマイクロ波は殆ど影響していないように見える。このように、マイクロ波に対する各ドットの振舞いは非常に複雑であり、まだその原因の解明には至っていない。

上述のように、垂直磁化 Co/Pt ナノドットの磁化反転に対するマイクロ波アシスト効果を初めて実証した。しかしドット間のマイクロ波に対する応答のばらつきに関しては不明な点が残されており、今後、単一ドットの実験を含め詳細な検討を進めていく予定である。

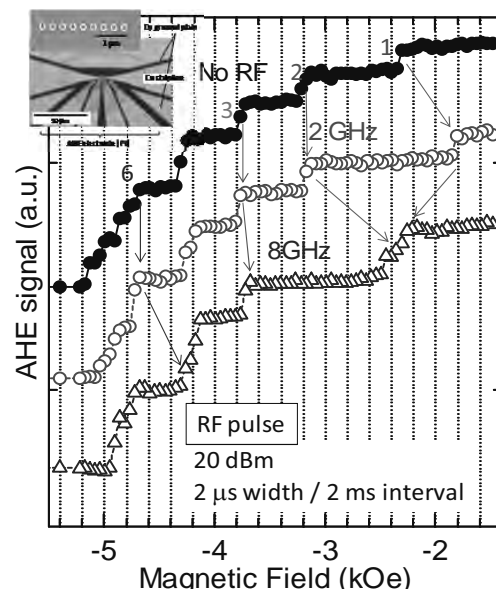


図3 マイクロ波存在下における異常ホール電圧 (\propto 磁化) の印加磁場依存性。磁場振幅の見積値は 200 Oe。挿入図は MAS 実験試料の顕微鏡写真と Co/Pt ドット列。

【研究活動報告】

超臨界流体・反応研究分野 (2012.1～2012.12)

教 授：横山 千昭

助 教：喬 焜，富田 大輔

産学連携研究員：石黒 徹

大 学 院 生：橋本 貴範，岡野 多加史，佐藤 福馬

学 部 学 生：伊藤 みずき，野間 森太郎

本研究分野では、GaNバルク単結晶育成法の一つであるアモノサーマル法において必要不可欠な高温・高圧条件下における高精度な熱物性データに基づき、アモノサーマル法におけるGaN結晶育成条件の最適化を目指している。また、化学工学と高圧化学を基礎として環境調和型の新規グリーンケミカルプロセスの開発に関する研究を行っている。化学プロセスにおける最も基本的な構成要素技術である溶媒に着目し、イオン液体や超臨界流体などの新規溶媒を用いたプロセスの実用化に関する研究を行っている。研究の特徴としては溶媒の熱物性を正確に知ることを出発点として革新的なプロセスの提案を目指している。2012年の研究活動としては以下のように概括される。

1. 超臨界アンモニアを用いた高純度GaN粉末合成

アモノサーマル法の工業化には高純度GaN原料の大量合成法の確立が不可欠である。大量合成に適した方法としてオートクレーブ(AC)中における金属ガリウム(Ga)と超臨界NH₃の反応による合成が期待されている。そこで、超臨界NH₃を用いた鉍化剤存在下での金属Ga窒化反応を行い、GaN原料の大量合成について検討した。温度420–540℃で6時間反応させた結果を表1に示す。超臨界アンモニアと金属Gaだけでは窒化反応は進行しない。NH₄F及びNH₄Clを鉍化剤として用いた場合、図1に示すように未反応の金属Gaが存在した。NH₄Br及びNH₄Iを鉍化剤として用いた場合、窒化反応は完全に進行した。特にNH₄Iを用いた場合、昇温完了時と保持完了時で圧力変化がなかったことから、窒化反応が昇温中に終了したことが示唆され、NH₄Iが他のハロゲン化アンモニウムと比較して高い活性を持つ触媒であることがわかった。以上の結果から反応速度が速く、100%の収率を得られるNH₄Iを用いたGaN原料合成が有効であると考えられる。

表1 金属Gaの窒化実験結果

鉍化剤	濃度	昇温完了 時圧力	保持完了 時圧力	反応率
	[mol%]	[MPa]	[MPa]	[%]
—	—	120	120	0
NH ₄ F	0.2	113	115	16
NH ₄ Cl	0.2	125	128	39
NH ₄ Br	0.2	134	138	100
NH ₄ I	0.2	138	138	100

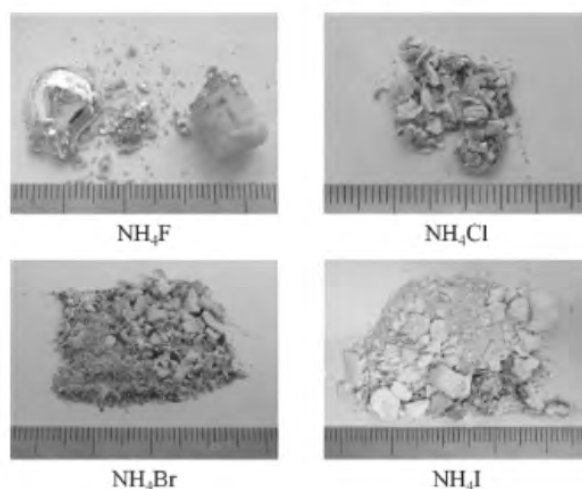


図1 合成したGaN粉末

2. イオン液体-水-アセトニトリル三成分系を用いたHMF合成プロセスの開発

5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)は石油に替わるエネルギー資源、医薬品の合成中間体などとして注目されている。しかし、合成の際に用いられる硫酸等の無機酸触媒は、均一系反応のため分離が困難であるという問題がある。当研究室で開発した酸性イオン液体3-Methyl-1-(4-sulfobutyl chloridebutyl)imidazolium chlorosulfate([MSCBI][SO₃Cl])は図2に示すように水-アセトニトリルとの三成分系において二相系を形成するため、分離を容易に行える可能性がある。そこで、イオン液体-水-アセトニトリル三成分系におけるHMF合成に関して検討した。図3にHMF収率の経時変化を示す。アセトニトリルの沸点が82℃であるため、60,70,80℃において検討したところ、5時間経過後の収率は70℃、80℃で同程度であったが、反応速度は80℃が最も大きかった。反応後の溶液の様子を図4に示す。反応後、アセトニトリル相と水相に分離し、HMFはアセトニトリル相に多く分配した。イオン液体-水-アセトニトリル三成分系を用いたHMF合成では高い収率が得られるうえ、反応後の分離が容易であることから、プロセスへの適用が期待される。

3. イオン液体ポリマー触媒の開発

当研究室では酸性イオン液体3-vinyl-1-(4-sulfobutyl)imidazolium trifluoromethanesulfonateを重合した酸性イオン液体ポリマーを開発し、エステル化反応に適用できることを昨年示した。本年は重合した酸性イオン液体の数平均分子量を調査した。サイズ排除クロマトグラフィー測定により分析したところ、数平均分子量30万以上の高分子になっていることが確認された。また、アニオンが異なる3-vinyl-1-(4-sulfobutyl)imidazolium hydrogensulfateを重合し、数平均分子量3万以上の高分子の合成に成功した。

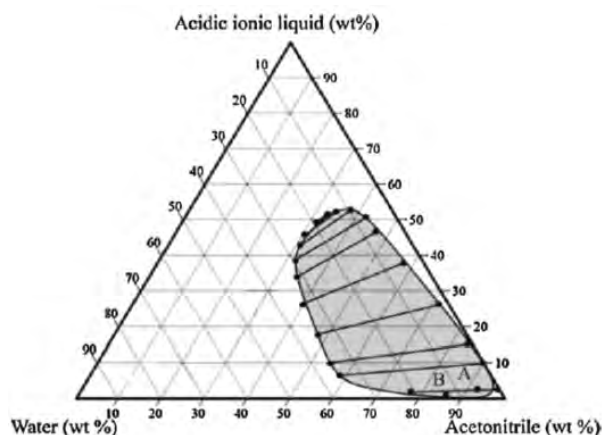


図2 イオン液体-水-アセトニトリル系液液平衡

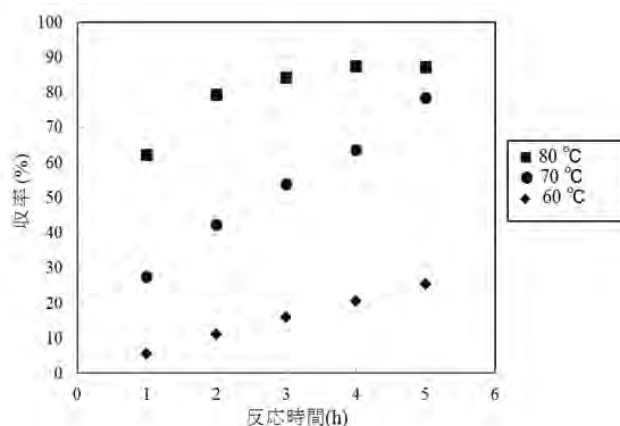


図3 HMF収率の経時変化

反応条件: フルクトース:0.05 g

アセトニトリル:2.0 g

[MSCBI][SO₃Cl] 4.6×10^{-4} mol 水:0.25 g

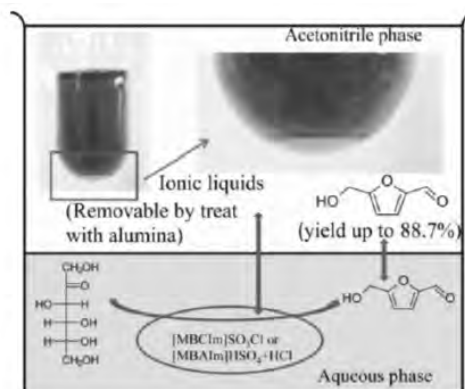


図4 反応後の溶液の様子

【研究活動報告】 高温材料物理化学研究分野 (2012.1～2012.12)

教 授 : 福山博之
准 教 授 : 大塚 誠
助 教 : 小畠秀和 (2012.9.30 退職, 同 10 月よりドイツ DLR)
助教(研究特任): 安達正芳
研究支援者 : 尤 玉
大 学 院 生 : 熊田智行, 加藤三香子, 高杉茉莉, 高野隼一
学 部 学 生 : 関谷竜太, 小川康佑, 藤原圭吾

福山研究室では, 高温の材料物理化学を学理とし, (1)材料創製プロセス開発に関する研究および(2)高温熱物性測定に関する研究, について研究活動を行っている. 2012 年の研究活動は, 以下のように概括される.

1. 窒化アルミニウム(AIN)単結晶合成に関する研究

次世代の光源として注目される紫外発光素子は, 幅広い用途(蛍光灯の代替, 高密度 DVD, 生化学用レーザー, 光触媒の励起光源など)が期待されている. この紫外発光素子は, 窒化物半導体からなる. 紫外発光素子用基板材料として, 格子不整合および紫外線透過能の観点から, AIN 単結晶が最良の基板候補である. 本研究は, AIN 単結晶膜の作製およびバルク結晶の作製に関するものである.

Ga-Al フラックスを用いた液相成長法による AIN 膜成長(窒化 a 面サファイア上の LPE 成長)

当研究室では, サファイア窒化法により得られた高品質 AIN 薄膜をテンプレートとして用いた Ga-Al 融液中での AIN エピタキシャル成長法について研究を行っている. これまでの研究で, 窒化 c 面サファイア基板上にフラックス法で 1573 K, 5 h 成長させ, 厚さ 1.2 μm の AIN 層を得ることに成功している. この AIN の(0002)の X 線ロックアップカーブ(XRC)の半値幅(FWHM)は 50 arcsec であり, 高い c 軸配向性を示した. しかしながら, 成長した AIN 膜には面内で約 1° ずれた回転ドメインが存在した. この回転ドメインはテンプレートとして用いた窒化サファイア基板に起因しており, それを引き継いで液相成長層にも現れたものである. 一方, a 面サファイア基板の窒化では, 回転ドメインのない c 面 AIN が形成する. この窒化 a 面サファイア基板をテンプレートとして用いることで, フラックスに浸漬させる前のアニール処理を行わなくとも, 単一ドメインの AIN 成長が期待できる. そこで本研究では, この窒化 a 面サファイア基板上への AIN 液相成長を行った.

窒化 a 面サファイア上へのフラックス法による成長実験は, 窒化 c 面基板上成長の最適条件(フラックス組成 Ga-40mol%Al, 1573 K)で行った. c 面サファイア使用時と同様に, 5 h のプロセスで 1 μm を超える AIN 層の成長に成功した. 得られた AIN 層の(10-12)の XRC を図 1 に, 窒化 c 面サファイア上に成長した AIN の XRC と併せて示す. 図 1 より, a 面サファイアを用いることで, 単一ドメインの AIN が得られていることが分かる. この XRC の FWHM は 378 arcsec であり, 面内配向性も著しく向上していた. この FWHM から推定される刃状転位密度は $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 以下である.

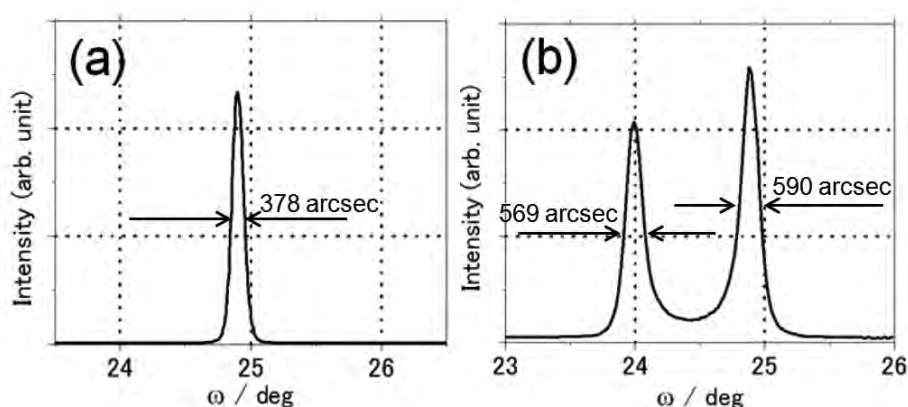


図1 LPE 成長した AlN 層の(10-12)の XRC (a) 窒化 a 面サファイア上に LPE 成長した AlN 層, (b) 窒化 c 面サファイア上に LPE 成長した AlN 層

Ga-Al フラックスを用いた液相成長法による AlN 膜成長(酸素分圧の影響)

本研究では、フラックスに吹き込む N_2 ガスの酸素分圧 PO_2 が AlN の成長に及ぼす影響を調査した。フラックス組成は Ga-40 mol%Al とし、1573 K で 5 時間 AlN を成長させた。本手法では、窒素供給源としてフラックス中に直接 N_2 ガスを吹き込んでいる。本研究ではこの吹き込む N_2 ガス中の酸素分圧 PO_2 を変化させ、AlN 成長に及ぼす PO_2 の影響を調べた。吹き込みガス中の PO_2 は、ジルコニア酸素センサーを用いて測定した。

図2(a), (b)に実験後の試料の断面SEM像を示す。(a) 酸素分圧が高い(10^{-1} Pa)場合は膜厚約 $1.2\mu m$ の AlN 膜が得られたのに対し、(b) 酸素分圧が低い(10^{-12} Pa)場合では成長速度が著しく低下し、部分的にサファイア窒化膜さえ消失していることが判明した。これまでの研究により、サファイア窒化 AlN 膜が N 極性であるのに対し LPE 成長膜は Al 極性であることが分かっている。この極性判定の結果と今回の実験結果から、サファイア窒化膜と LPE 成長膜の界面で酸素が取り込まれ、その結果、極性反転を引き起こしているものと考えた。つまり、低酸素分圧では、酸素がサファイア窒化膜表面に取り込まれないため、化学的に不安定な N 極性のサファイア窒化膜がフラックスに溶解し AlN が成長しないが、高酸素分圧では、表面で酸素が取り込まれることにより安定な Al 極性に反転し、ホモエピタキシャル成長が可能となるため AlN が成長するものと考えている。

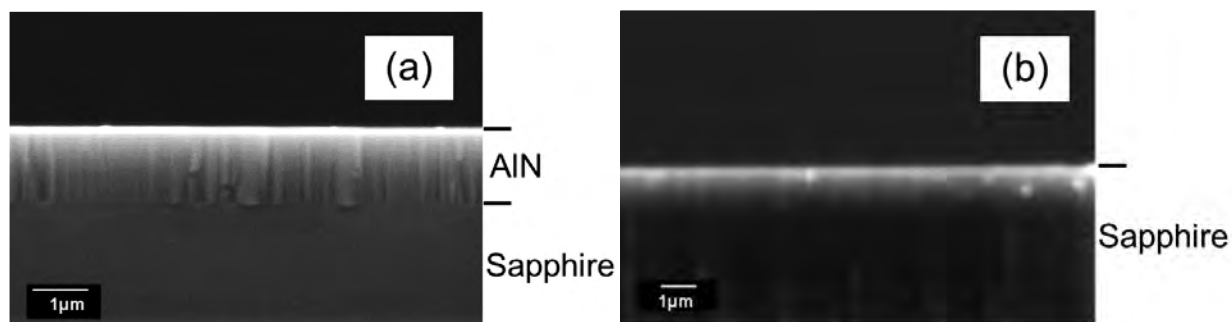


図2 窒化サファイア基板上的 AlN 層の LPE 成長における酸素分圧依存性断面 SEM 像 (a) $PO_2 = 10^{-1}$ Pa: AlN 層が成長, (b) $PO_2 = 10^{-12}$: ほとんど AlN 層が成長しない。

反応性スパッタ法による高品質窒化アルミニウム厚膜の成長と極性反転

これまでに、表面に高品質 AlN 薄膜を有するサファイア窒化基板上に反応性スパッタ法によって作製される AlN 膜の結晶性に与えるスパッタ条件の影響を調査し、c 軸配向した高品質 AlN 膜を成長させることに成功している。本研究で作製された c 軸配向 AlN 膜は N 極性であることが確認されている。Al 極性 AlN 膜の表面は、N 極性 AlN 膜と比べて平滑で化学的に安定であることが報告されており、N 極性 AlN 膜の極性を反転させることにより表面状態の向上が期待できる。本研究では、サファイア窒化基板上に数原子層の極薄 Al 膜を挿入することにより、Al 極性の AlN 膜を成長させることを目的とする。

Al ターゲットと Ar ガスを用いた RF マグネトロンスパッタ法を用いて、室温でサファイア窒化基板上に 5 及び 10 秒間製膜し、それぞれ 2 および 4 原子層に相当する極薄 Al 膜(膜厚:約 0.4 および 0.8 nm)を成長させた。その後、基板温度を 823 K に上げ、スパッタ電力 900 W, Ar-50 vol%N₂ 雰囲気、反応性スパッタを 40 分間行い、AlN 膜を約 1.6 μm 製膜した。チャンバー内の圧力は 1.33 Pa で一定とした。作製された AlN 膜は、X 線回折装置(XRD)により、その配向性を調査した。また、室温で 8 mol/L の KOH 水溶液で 90 s 間エッチングを行い、その前後における表面形状をレーザー顕微鏡により観察し、極性反転の有無を確認した。

XRD の 2θ - ω 測定の結果から、2 原子層の極薄 Al 膜上には c 軸配向 AlN 膜が成長し、4 原子層の極薄 Al 膜上には多結晶化した AlN 膜が成長した。極薄 Al 中間層無しで成長させた N 極性 AlN スパッタ膜は表面粗さが増加しているが、2 原子層の極薄 Al 膜上に作製した AlN 膜は、エッチング前後で表面形状に変化がなく、Al 極性であると考えられる(図 3)。一方、4 原子層の極薄 Al 膜上に作製した AlN 膜の表面は、KOH 溶液によってエッチングされて表面粗さが増加したが、多結晶化しているため、極性を確認することはできなかった。

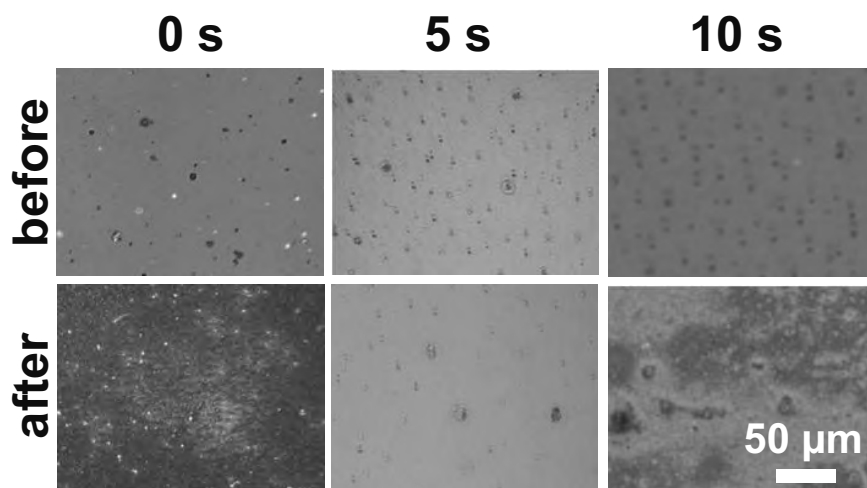


図3 Alの中間層(Alの製膜時間:0, 5, 10 s)を用いたAlN層の表面をKOHエッチング前後で比較したレーザー顕微鏡像

アルミナを原料に用いたバルク AlN 結晶成長

当研究室では、アルミナを原料に用いたバルク AlN 結晶成長に関する研究を行っており、これまで、高温部でアルミナを熱還元し、生成した Al(g)および Al₂O(g)を窒素ガス気流中で搬送し、低温部で凝縮させることでバルク AlN 結晶を得ている。本研究では、焼結アルミナ板を原料に用いて 1950, 2000 および 2050 °C にて窒素雰囲気中で AlN 結晶を成長させ、結晶成長に及ぼす温度の影響を調べた。

焼結アルミナ板(純度: 99.5 mass%, 大きさ: 25 mm × 50 mm × 1 mm)をグラファイト製反応容器内に設置し, 1950, 2000 および 2050 °C に加熱し, アルミナ板の直上から窒素ガスを流速 0.5 L/min で 30 時間供給した. 図 4 にそれぞれの温度においてアルミナ基板上に成長した AlN 結晶の概観を示す. 図 4 から分かるように, AlN 結晶は, アルミナ板の周囲に AlN 結晶が成長し, 粒界が連なってアルミナ板を囲むように中心に向かって成長していた. 2050 °C において得られた AlN 結晶粒のうち最大のものは, 数 mm オーダーに達していることが分かる(同図右). 成長メカニズムを以下のように考察した. アルミナは部分的に窒化され, $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ や AlN を形成するが, 同時に熱分解し, Al(g) を生成する. 生成された Al(g) が $\text{N}_2(\text{g})$ と反応し, AlN 結晶の核が形成される. 核形成の後, 小さな AlN 結晶が合体してアルミナ板の中心に向かって成長する. 結晶成長方向は, 反応容器内の窒素ガスの流れに依存するものと考えられる.

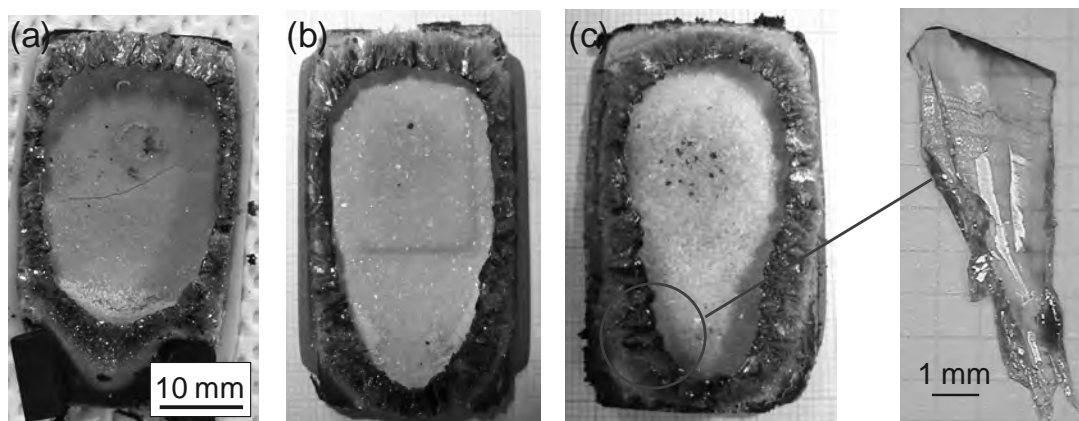


図 4 アルミナ板周囲に成長した AlN, 成長時間 30 h, 成長温度(a) 1950 °C, (b) 2000 °C, (c) 2050 °C.

2. 超高温熱物性計測システムの開発に関する研究

高温融体の熱物性(熱容量, 熱伝導率, 放射率, 密度, 表面張力)は, 化学的に活性で容器との反応が避けられないため, 測定が困難である. 自然対流やマランゴニ対流が生じるため, 熱伝導率の測定は特に困難で, ほとんど整備されていない. また, 表面張力は, 雰囲気酸素分圧に大きく影響されるため, 酸素分圧の関数として測定する必要がある. これらの課題を克服するため, 以下の 3 つの技術:

- (1) 電磁浮遊法によって, 試料融体を浮遊させ, 試料の汚染を回避する.
- (2) 電磁浮遊法に静磁場を組み合わせることによって, 浮遊する融体の振動と内部の対流を抑制する.
- (3) 酸素ポンプあるいはガス平衡法を用いて雰囲気酸素あるいは他のガス成分活量を制御する.

をコアとする超高温熱物性計測システム(**Properties and Simulations Probed with Electromagnetic Containerless Technique**)の開発を産学協同(日比谷孟俊教授(慶応大), 小澤俊平博士(千葉工大), 渡邊匡人教授(学習院大), 塚田隆夫教授(東北大工), アルバック理工, システムハウスおよび当研究室)で行っている. 本計測システムを用いて行った研究について, 以下に説明する.

溶融 Co の垂直分光放射率および定圧モル熱容量測定

現在, 航空機ジェットエンジンの効率化に向け, タービンブレードの耐熱材料として Ni 基超合金の開発が進んでいる. この Ni 基超合金の実用化には, castingプロセスの数値シミュレーションの高精度化が必要であり, そのために数値シミュレーションの入力パラメータとして, 正確な溶融 Ni 基超合金の熱物性値が必要となっている. 当研究室では, 電磁浮遊法と超伝導磁石による静磁場印加を組み合わせ, 非接触レーザー周期加熱力

ロリメトリー法を開発し、熔融金属の熱物性測定を行ってきた。この測定法では、熱容量を決定する際にレーザーの吸収係数、すなわち試料の垂直分光放射率の値が必要となるため、予め熔融金属の垂直分光放射率測定を行う必要がある。当研究室ではすでに熔融 Ni の熱物性測定を終えているため、今回は Ni 基超合金の主要成分の一つである熔融 Co に対してこの測定法を適用し、その垂直分光放射率および熱容量を測定した。

チャンバー内を Ar-5vol.%H₂ ガスで置換し、電磁浮遊装置を用いて試料を浮遊、融解させた。さらに、電磁浮遊させた熔融試料に 3 T の静磁場を印加することで、試料の表面振動および並進運動を抑制した。こうして静磁場中に安定して浮遊させた試料に対して垂直分光放射率測定を行い、熔融 Co の垂直分光放射率を決定した。同様に、安定して浮遊させた熔融 Co に対してレーザー周期加熱カロリメトリーを行い、測定で得られた垂直分光放射率の値を用いて、定圧モル熱容量を決定した。

加熱レーザー波長(807nm)における熔融 Co(純度 99.9995 mass%)の垂直分光放射率の測定結果を図 5 に示す。垂直分光放射率には明確な温度依存性が見られなかったため、平均値を採用し、 $\varepsilon = 0.30 \pm 0.01$ としたこの値を用いて決定した熔融 Co(純度 99.98 mass%および 99.9995 mass%)の定圧モル熱容量の温度依存性を図 6 に示す。熔融 Co の定圧モル熱容量に明確な温度依存性は見られなかった。そこで、今回は平均値を採用し、 $c_p = 42.4 \pm 2.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ と決定した。なお、不確かさは標準偏差の二倍の値を用いた。

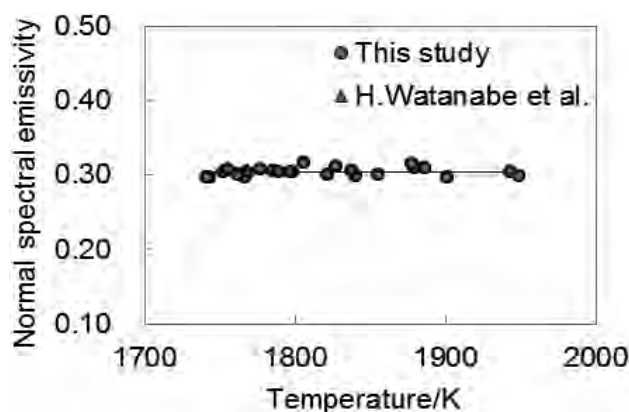


図 5 熔融 Co の垂直分光放射率(807 nm)の温度依存性

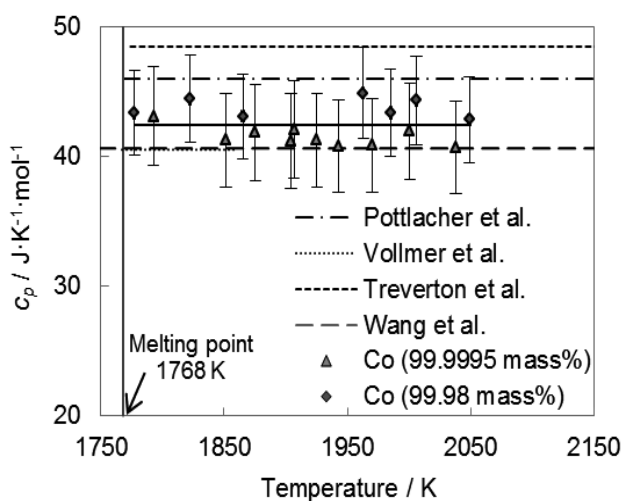


図 6 熔融 Co の定圧モル熱容量の温度依存性

3. 新規省インジウム組成 ITO スパッタ薄膜の開発

現行のフラットパネルディスプレイ(FPD)には、低抵抗率、高可視光透過率、良好なエッチング特性の ITO (In_2O_3 -10 mass% SnO_2 , ITO90) スパッタ薄膜が透明電極材料として広く利用されている。しかし、その主構成元素であるインジウム(In)は世界的に希少化しており、省 In 組成 ITO 薄膜の開発が所望されている。本研究グループでは、 In_2O_3 含有量を従来の 90 から 50 mass% に削減した省 In 組成 ITO (ITO50) スパッタ薄膜および Ti, Sb, Fe 添加省 In 組成 ITO (ITO50:Sb, ITO50:Ti, ITO50:Fe) 薄膜について、基板加熱ならびに ITO90 極薄膜をシード層とする積層化により低抵抗化の実現できることをこれまでに報告した。本研究では、0.1, 0.5 および 1.0 mass% Fe_2O_3 を含有した 50 mass% In_2O_3 組成の ITO (ITO:50: Fe(X), X = 0.1, 0.5, 1.0) ターゲットを用い、直流スパッタ電力 100 W で、Ar- O_2 混合ガス中の O_2 流量比を 0~2.0 vol% O_2 ($Q(\text{Ar})/Q(\text{O}_2) = 50/0\sim 1.0$) と変化させて、523 K の加熱ガラス基板上に Fe 添加省 In 組成 ITO (ITO50:Fe) 薄膜の単層膜(SL)を作製し、その体積抵抗率(ρ_V)および光透過率(τ)に及ぼす Fe 添加量の影響を調査した。また、基板温度を 523 K として、結晶性の良好な従来組成の ITO90 極薄膜(12 nm 厚)をシード層とする積層膜(ML)を作製した。

加熱基板上に最適 O_2 流量比で作製された ITO50:Fe 薄膜(SLおよびML)の体積抵抗率 ρ_V に及ぼす Fe_2O_3 含有量の影響を図 7 (a) に示す。SLにおける ITO50:Fe 薄膜の ρ_V は、Fe 無添加のもの (ITO50) より低くなり、0.1 mass% Fe_2O_3 で最小値(約 740 $\mu\Omega \text{ cm}$)を示した。また、積層化により ITO50:Fe 薄膜(ML)の ρ_V は SL より低下し、0.1 mass% Fe_2O_3 で最小値(約 350 $\mu\Omega \text{ cm}$)を示した。最小の体積抵抗率を示した ITO50:Fe(0.1)薄膜の光透過率 τ を従来組成の ITO90 薄膜の結果と併せて図 7 (b) に示す。ITO50:Fe(0.1)薄膜(SL)の τ は、400~450 nm の可視光域において 85 % 以下に低下するものの、それ以上の可視光域(450~800 nm)では 85 % 以上の良好な値を示した。また、ML では、450 nm 付近の可視光域で 80 % 程度まで低下するものの、単層膜より良好な可視光透過性を示した。さらに、従来組成の ITO90 薄膜では透過率の急激な低下が見られる赤外光域において、ITO50:Fe(0.1)薄膜ではいずれも 800~1300 nm の赤外領域において 85 % 以上の良好な透過率を示した。太陽電池の変換効率向上には赤外領域の有効利用が重要であり、本研究で開発された高赤外線透過性の新規省 In 組成 ITO 薄膜は高効率太陽電池の透明電極材料としての利用も期待される。

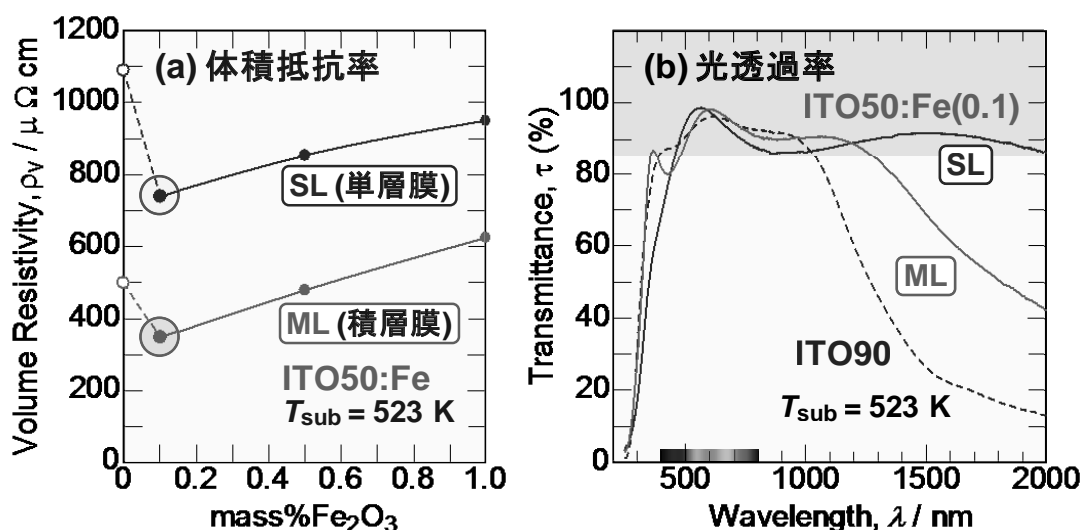


図 7 Fe 添加省インジウム組成 ITO (ITO50:Fe) 薄膜の (a) 体積抵抗率と (b) 光透過率

【研究活動報告】 基盤素材プロセッシング研究分野 (2012. 1～2012. 12)

教 授：北村信也

准 教 授：柴田浩幸 (~ 9)

助 教：丸岡伸洋

ポ ス ド ク：金 宣中(10~)、高 旭(11~)

技術補佐員：小原 恵、照井敏勝

大 学 院 生：

博士課程 宋 徳鏞(~ 9)、金 宣中(~ 9)、原田晃史、金 旻潁、
沼田光裕 (社会人期間短縮・新日鐵住金)

修士課程 石井康太郎(~ 3)、竹内寛宗(~ 3)、武川隼(~ 3)、宮野学(~ 3)
横山結花、金子農、末續信博、鳴海心太郎、沼田政憲
大久保道正(4~)、鈴木宏規(4~)、田子華榮(4~)

客員教授：Hae Geon Lee (POSTECH: 7~10)

客員研究員：黄 福祥(北京科技大:11~)

交換留学生：劉 江(北京科技大:~3)、李 明鋼(北京科技大:10~)

鉄鋼に代表されるベースメタル製造プロセスは、人類社会の発展を支える基盤素材として、その立場はゆるぎないものがあるが、環境調和社会に向けて新たな技術変革の時にある。本研究分野では、このベースメタルプロセッシング技術の新展開を支える基盤技術に関する研究活動を行っている。

本年は3月に博士前期課程を終えた4名の卒業生を送り出し、4月から新たに3名の博士前期課程の学生が配属され、博士課程後期に新日鐵住金の沼田光裕氏が入学した。9月には博士後期課程を終えた2名の卒業生を送り出した。アカデミックスタッフの移動は、10月から柴田准教授が教授に昇進し他分野へ異動され、新たにポスドクとして、金宣中君(学振特別研究員)と高旭君を迎えた。国際交流としては、客員教授として韓国 POSTECH の Hae Geon Lee 教授が3カ月間滞在、客員研究員として北京科技大の黄福祥講師が11月からから1年間、交換留学生として北京科技大から劉江君が3月まで滞在し、続いて李明鋼君が10月から6か月間滞在する予定である。

2012年の研究活動は以下のように概括される。

1. 硫化による製鋼スラグからの高純度Fe-Mnの製造

製鋼スラグには重要な合金元素である Mn が多く含まれており、その量は輸入量に匹敵するが、現状は全く有効利用されていない。スラグから還元により Mn を回収する場合、スラグに含まれる P との分離が大きな課題となる。本研究では Fe や Mn は硫化物を形成するが P は硫化物を形成しないという化学的特性に着目し、非鉄製鍊でマットと称される熔融硫化物相を生成させて P と Mn を完全に分離するものである(図1)。すでに P がマットに分配されないことは明らかにしたが、スラグ中の(MnO)を(FnO)よりも優先的に硫化させる条件を見出す必要がある。そこで、CaO-SiO₂-FeO-MnO-P₂O₅系の製鋼スラグと、Fe-Mn-Ca-S-O系マットとの平衡関係を測定し、Mn や Fe のマット/スラグ間の分配比 ($L_{Mn}^{(M/S)}$, $L_{Fe}^{(M/S)}$) に対する各種条件の影響を調査した。その結果、図2のように $\log P_{S_2}$ (P_{S_2} ; 雰囲気中の硫黄分圧) が 10^{-4} 以上で、かつ、スラグ塩基度が 2.8 以上である場合、 $L_{Mn}^{(M/S)}$ は 20 以上となり $L_{Fe}^{(M/S)}$ よりも大きくなる事がわかつ

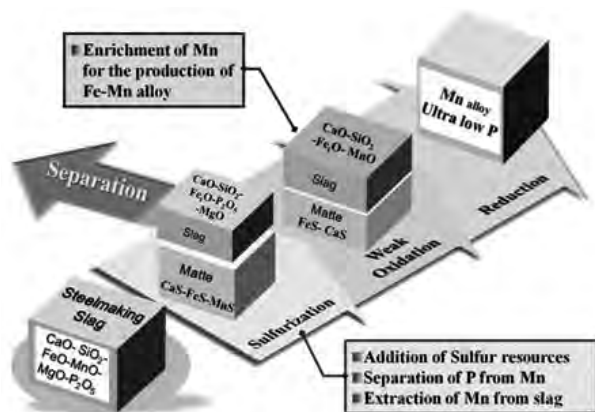


図1 製鋼スラグの硫化による高純度 Fe-Mn 製造プロセスの概念図

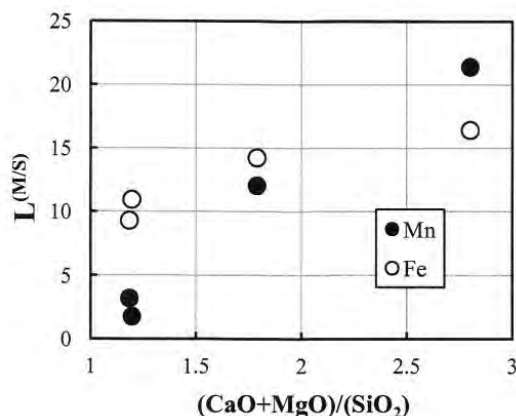


図2 Mn、Fe のマット／スラグ間分配比とスラグ塩基度の関係

た. この結果に基づき製鋼スラグを硫化させた場合の挙動を試算した結果, マットへの Mn 歩留は 90% 以上になることが予想された. しかし, マット中の Mn/Fe は 3/7 程度にしかならず, Mn 品位を上げるため生成したマットの酸化処理プロセスが必要であることが確認できた.

2. 浸漬処理による製鋼スラグに含まれる磷濃化相の分離

製鋼スラグには P が含まれているため, そのフェロアロイとしての再利用や精錬剤としてのリサイクルが困難になっている. 一方, スラグ中の P は $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 固溶体として主に存在しており, その他のマトリックス相の濃度は低い. 本研究では, 両相間の水に対する溶解度差を利用してスラグから P を分離除去しようとするものである. すでに, 各種組成比の固溶体とマトリックス相を合成し, その溶解特性を調べた結果, 図3のような pH を適正にすることで固溶体相のみを選択的に溶解できる条件があることを見出した. そこで, 製鋼スラグ組成に試薬を混合した酸化物を溶融・冷却し, 粉碎後に各種条件の水溶液に浸漬させた. 図4は pH が3の水溶液に120分間浸漬させた後のスラグであるが, 固溶体が存在していた部分が選択的に溶解している様子がわかる. しかし, Ca や Si の溶出率は固溶体の存在比率と同等であったが, P の溶出率はそれよりも低いものでしかなかった. これは, 溶出した P が水溶液中で Ca 等と反応し析出したものと考えられる. 今後は, 析出相を同定し, それを回避して P を溶液中に安定化させる条件を検討する.

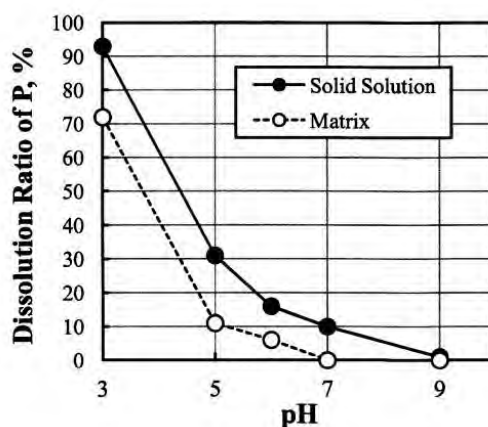


図3 固溶体とマトリックス相との水に対する溶解挙動の差

3. 製鋼スラグによる津波で被災した水田の復興

東日本大震災では沿岸部田園地帯に, 津波による塩害や地盤沈下といった大きな被害が発生した. この内, 塩害は海水起因の Na^+ が土壌粒子に吸着し団粒構造が破壊されるために起こり, その対策は Ca^{2+} を供給して Na^+ と置換させることになる. 製鋼スラグは Ca^{2+} の供給源であるとともに, 除塩のための灌漑で失った養分であるケイ酸を供給できるため, 水田を復興させる資材として最適である. その効果を確認するため, 圃場での使用試験やポット試験を行い, 稲だけでなくキ

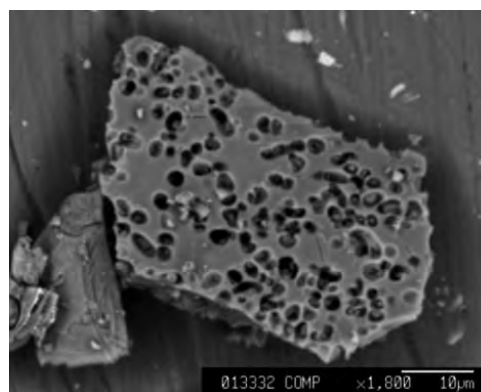


図4 粉碎した製鋼スラグを pH=3 の水溶液に120分浸漬した後の写真

ユウリに対しても良好な結果を得ることができた。図5は石巻市福地地区で行われた栽培試験の様子である。一方、市販されている転炉スラグ系肥料の実態を調査するため、全国から8銘柄の資材を入手し、組成や鉱物相の違いを分析した。その結果、塩基度で1.8~4.1, T・Feで10.2~30.6%, M・Feで0.9~9.8%, free CaOで1.55~8.48%という大きな差が見られた。さらに、鉱物相は組成差に冷却条件の違いも加わって、大きな違いが銘柄毎にあることがわかった。また、カラム試験方法を構築し、水田土壌環境下での各成分の溶出挙動の調査を進めている。



← 20m →			↑ 12m ↓
無処理	転炉石灰 200kg/10a	転炉石灰 400kg/10a	
転炉石灰 200kg/10a	転炉石灰 400kg/10a	無処理	
転炉石灰 200kg/10a	無処理	転炉石灰 400kg/10a	

図5 製鋼スラグを用いた試験施用の例

4. 上昇気泡によるメタルエマルジョンの生成挙動

スラグ中に溶鉄微粒子を懸濁することにより反応界面積増大化させることを目的とし、エマルジョン生成能の底吹きガス流量および各種物性値の寄与を検討した。電気炉内で低融点金属および低融点スラグ（塩化物系溶融塩）を溶解し、下部からガス攪拌することでスラグ中のメタル懸濁粒

子の評価を行った。本年は密度差の影響を明らかにするため Pb, Al-Cu 合金に続いて 90.5%Sn-7.5%Sb-2%Cu 合金での実験を行った。その結果、メタルエマルジョン粒子総体積は Pb 系に近く、また、Pb や Al-Cu 系で見られた最大の懸濁量を示すガス流量は認められず、ガス流量とともに単純に増加する傾向を示した（図6）。このような結果とガス吹き込み停止後の懸濁量の低下速度から、沈降速度を差し引いたエマルジョン粒子発生速度（ V_f ）を評価した。また、高速度 VTR 観察から気泡の界面離脱挙動を A,B,C の3つのモードに分離し、A+B モードの発生頻度（ $F_{q(A+B)}$ ）を測定した。図7に両者の関係を示すが、金属浴に依らず1つの関係が得られた。

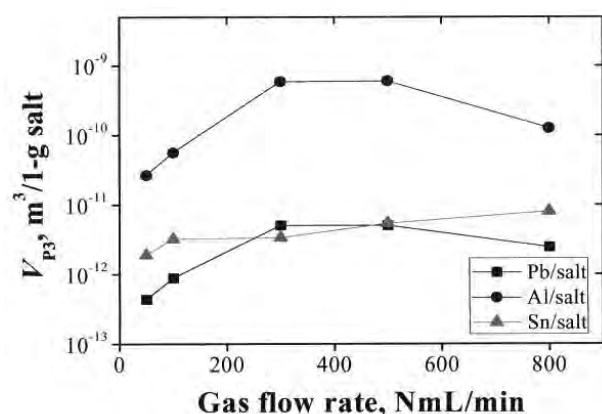


図6 各金属浴でのメタルエマルジョン総体積とガス流量の関係

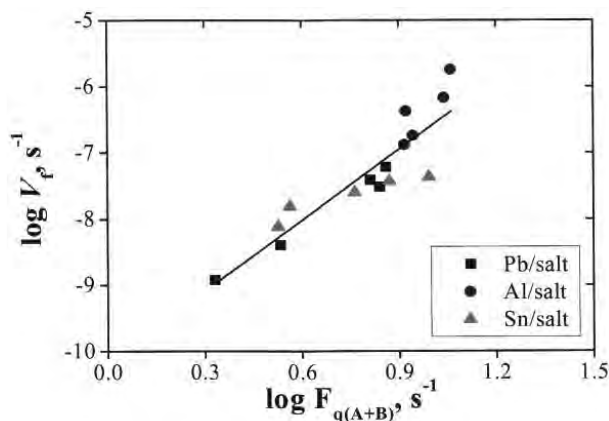


図7 エマルジョン粒子発生速度と A,B モードでの気泡離脱頻度の関係

5. スラグ／溶鋼間反応による非金属介在物組成の変化に関する研究

鋼の製品特性には、鋼中に存在する非金属介在物組成が大きな影響を与える。鋼中の介在物組成は均一ではなく、またスラグとの反応により溶鋼に Ca や Mg が供給され、その結果、脱酸生成物組成が変化するとされていた。これを定量的に明らかにするために、溶鋼／スラグ／耐火物／介在物間の反応速度を競合反応モデルで計算するシミュレーションモデルを構築した（図8）。このモデルを報告されている 165tonLF の操業へ適用した結果、脱硫挙動を含む溶鋼組成、スラグ組成の変化を良くシミュレートすることがわかった。また、介在物組成は図9のように、0s での Al 添加直後は Al_2O_3 が生成するが、1200s での Al 添加後は Al 濃度が高くなりスラグ中(MgO)が還元されるため、 Al_2O_3 ではな

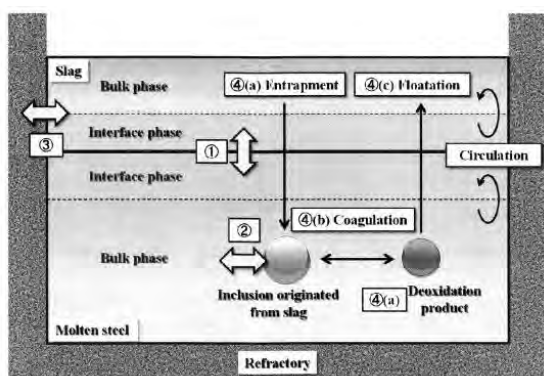


図 8 取鍋精錬シミュレーションモデルの概要

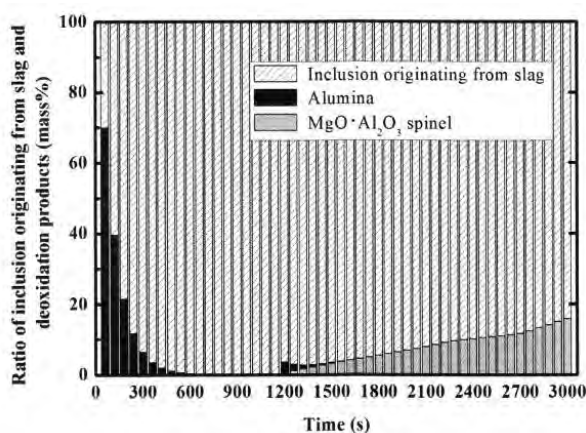


図 9 取鍋精錬時に溶鋼中に存在する介在物の組成別割合の変化

く $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が生成するという計算結果になった。これは実際に観察された組成変化と良く一致した。

6. 熔融高炭素鉄基合金の酸素上吹き脱炭時の酸化物生成挙動

転炉精錬において上吹き酸素は脱炭だけでなく FeO や Cr_2O_3 (ステンレス精錬の場合) を生成させる。これは、歩留の低下という悪影響を持つ反面、 FeO の生成は脱燐にとって重要となる。特に、炭素濃度が高く平衡的には脱炭が優先する条件において FeO や Cr_2O_3 の生成条件を明らかにする事は、精錬の制御性を確保するため重要な課題である。本研究では、酸素上吹き時に溶鉄表面で起こっている現

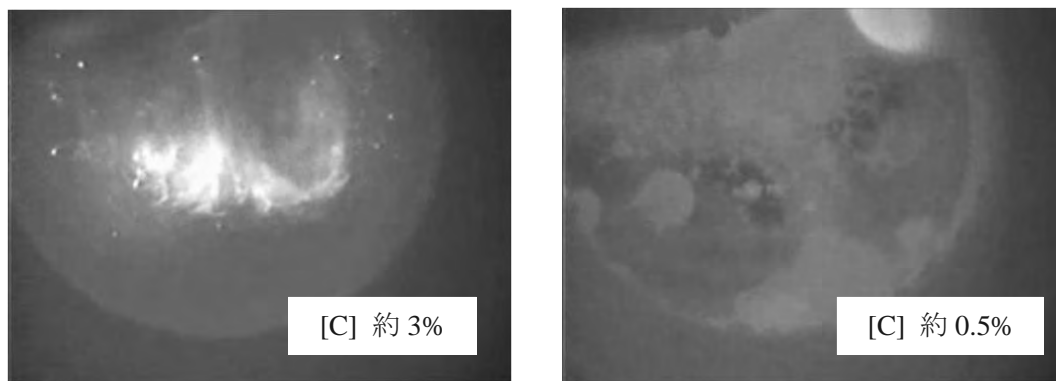


図 10 Fe-C 溶融鉄へ Ar-O_2 ガスを上吹きした場合の表面観察結果

象を直接観察し、それと組成変化との対応から上記条件を解明しようとするものである。実験は約 25g の溶鉄を MgO 坩堝で溶解し、そこに Ar-O_2 ガスを上吹きし、溶鉄表面の状況を CCD カメラで観察した。図 10 は Fe-C 溶鉄に 1673K で Ar-50\%O_2 ガスを上吹きした場合の様子であるが、3%C では火炎が観察され、0.5%C ではフォーミングスラグが観察された。このような結果から、 FeO や Cr_2O_3 は平衡的には生成しない炭素濃度条件でも、すでに生成し始めている事が確認された。

7. 精錬フラックスの溶融スラグへの高速溶解

生石灰をスラグに添加して溶解させた場合、界面に $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 層が生成する事が知られている。既に、当研究室では、ガス攪拌された坩堝内でスラグを溶解させ、

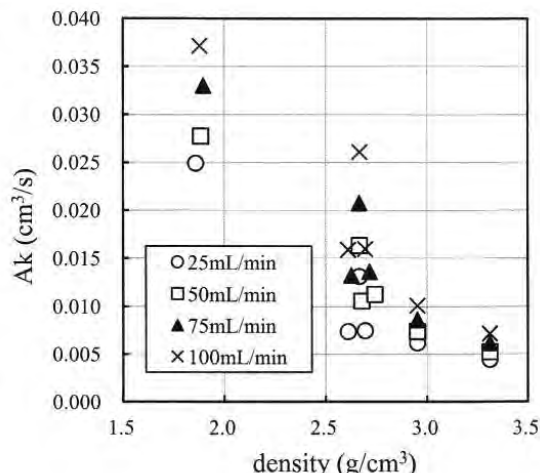


図 11 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 焼結体の溶解速度の容量係数と密度の関係

そこに固体酸化物を添加し、スラグ組成変化から溶解速度を測定する研究を行っており、焼結体 CaO を各種スラグへ溶解させた結果、界面層が生成するスラグ系に比べて、界面生成層がないスラグ系への溶解速度は極めて大きく、界面層が溶解を阻害していることを明らかにしている。本研究は、界面層である $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ を様々な方法で焼結して製造し、その溶解速度を同様の実験方法で調査したものである。スラグ中物質移動律速と仮定して容量係数で比較した結果を図 11 に示すが、焼結体密度と良い関係が見られた。これは固溶体の粒界や空隙に液相スラグが浸潤して溶解を進めているためと考えられる。

8. 高磷溶銑の脱磷処理に関する検討

今後、劣質な鉄鉱石を高炉で用いる状況が考えられるが、高磷鉄鉱床は現採掘現場の近傍にありながら放置されているため、その利用は大きな効果を生み出す。この場合、溶銑中の磷濃度が大きく上昇することが考えられ、その対策を検討する必要がある。そこでプロセスシミュレーションモデルを用いて、高磷溶銑の処理方法について検討を行った。図 12 は計算で得られた、P を 0.015% まで低下させるために必要な生石灰原単位であるが、Case-a1 と 0A は溶銑 P が 0.1% で溶銑脱磷を実施した場合(a1)と実施しなかった場合(0A)で、Case-a2, b1, B2 は溶銑 P が 0.3% で、溶銑脱磷を Case-a1 と同じ条件でおこなった場合(a2), 溶銑脱磷条件を適正化した場合(b1), 及び、実施しなかった場合(B2)である。これより、溶銑脱磷条件を適正化する事で溶銑 P 濃度が 0.3% まで上昇しても、生石灰原単位を大幅に増加させることなく対応できる可能性が得られた。

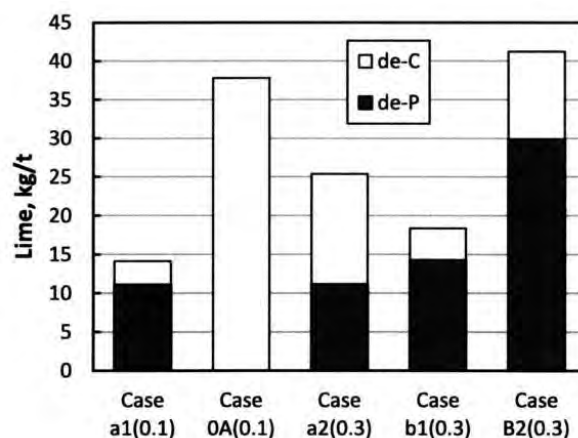


図 12 処理プロセスによる生石灰原単位の差異 (de-P ; 脱磷処理, de-C ; 脱炭処理)

9. 固体鉄との反応による非金属介在物の組成変化に関する研究(柴田研究室と共同)

溶鋼での非金属介在物の生成や凝固時の晶出については多くの研究が行われてきたが、凝固後の加熱や圧延が非金属介在物組成に与える影響についてはあまり検討されていない。特に、酸化物周囲に MnS や CaS が析出する挙動は、凝固後の加熱時に固体鉄との反応で決定される。これを明らかにするため、介在物組成の酸化物と固体鉄で拡散対を作成し、熱処理により界面近傍で起こる反応を調査した。実験は Fe-Mn-Si-S 溶鋼と平衡する組成の MnO-SiO_2 - FeO-S 酸化物を作成し、それを同じ組成の固体鉄に埋め込み熱処理を施した。その結果、図 13 のように固体鉄側界面に微小な粒子(酸化物又は酸硫化合物)が析出している領域 (PPZ: Particle Precipitation Zone) が生成し、その幅は酸化物中、及び、固体鉄中の S 濃度に影響される事がわかった(図 14)。これは、溶鋼では平衡関係にあっても、加熱温度での平衡関係は異なる

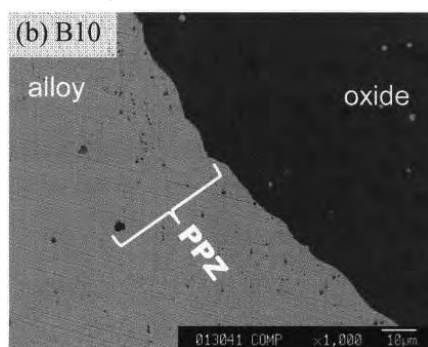


図 13 加熱後の界面に観察された粒子析出領域(PPZ)

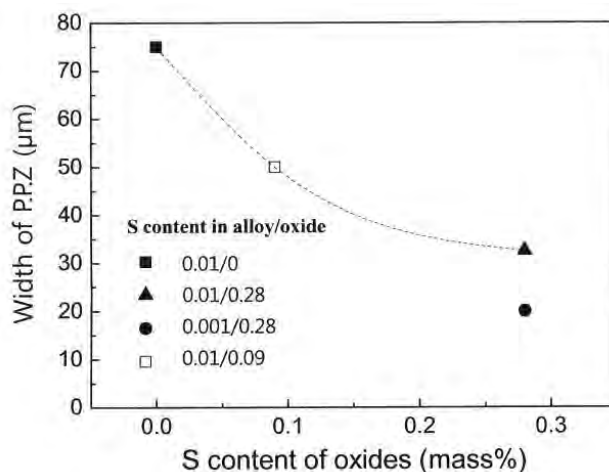


図 14 粒子析出領域の幅と酸化物中 S 濃度の関係に及ぼす固体鉄中 S 濃度の影響

ため O の拡散が起こり、それが S の濃度差に影響を受ける事を示している。

10. 包晶組成鋼の冷却速度と凝固組織の関係(柴田研究室と共同)

鑄片表層組織は割れと密接な関係にあり、特に包晶組成鋼では割れ感受性が強い。そのため初期凝固組織の制御が重要である。しかし、通常の凝固実験では容器や石英管との反応により組織の清浄度を保てない事や、鑄型・モールドフラックス・溶鋼間での複雑な界面の状態を再現できないという問題がある。これに対して、電磁浮遊法(レビテーション法)は容器を用いずに昇温・溶融が可能であり、また、モールドフラックスとともに溶融させた試料を模擬鑄型に落下させる事で連続鑄造鑄型界面と同様の状態を作り出せる特徴がある。製作した電磁誘導装置は、コイル径 6 mm で電源装置出力が 10 kW, 460 A, 周波数が 226 kHz のもので約 1g の溶鉄の浮遊溶解に成功し、鑄型への落下後の冷却曲線も測定する事ができた。図 15 は溶鉄とスラグを溶解・浮遊させた状況である。その結果、溶融フラックスによる緩冷効果を確認することができた。

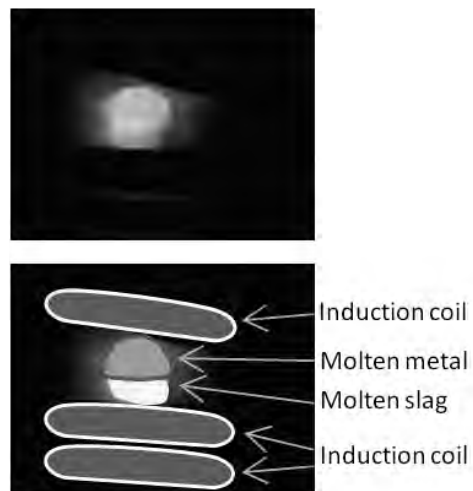


図 15 溶鉄とスラグを溶解・浮遊させた状況

【研究活動報告】 機能性粉体プロセス研究分野 (2012.1～2012.12)

教 授：齋藤 文良(～2012.3)、加納 純也(2012.10～)
准 教 授：加納 純也(～2012.9)
助 教：張 其武
研 究 員：曾田 力央(日本学術振興会特別研究員)
渡邊 飛鳥
研究留学生：張 崑崙(2012.10～12)
大 学 院 生：石原 真吾(D1)、伊藤 史朗(M1)
学 部 生：岡田 舜(B4)、南 一成(B3)
技 術 補 佐 員：櫻井 美里

2012年3月に齋藤文良教授が定年退職されました。その後任として2012年10月より加納純也准教授が教授に昇任し、機能性粉体プロセス研究分野を担当することとなりました。これまで、粉体挙動のコンピュータシミュレーション法の作成とそれを活用した粉体プロセスの創成と最適化に取り組んでまいりました。今後も、コンピュータシミュレーションを基軸として、粉体プロセスの自在精密制御を可能にし、地球温暖化の抑制や省資源化に貢献する環境粉体工学を創成すべく研究・教育に一層精励いたす所存でございます。これまで同様あるいはこれまで以上に指導・ご鞭撻賜りますようお願い申し上げます。

1. 粉体プロセスの開発**1.1 粉砕効果を活用する廃棄物系バイオマスからの水素の発生**

バイオマス試料に無機物を混合後、粉砕処理を行い、これを非酸素雰囲気下で加熱して、熱分解させることにより高純度水素を発生させるプロセスの開発を推進している。これまでは、バイオマス試料として、高純度なセルロースを用いて、基本的なプロセスを構築してきた。原料の多様化を目指して、下水汚泥(含水率約80%)から高純度の水素を発生させるプロセスを創出し、最適条件の探索を行ってきた。本年度は、堆肥を原料にして、水素発生の効率を調査している。畜産資源や食品資源から造られた堆肥は、農業にすべて使用されるわけではなく、残存し、その堆肥の用途がまだ見つからないのが現状である。そこで、提案している方法により、水素の生成を試みた結果、堆肥1kgから80g以上の水素を得ることに成功し、あらたなる水素生成のための原料として、堆肥が使用可能であることを示した。

1.2 放射性セシウム汚染木質バイオマスの安全な減容化

福島県東電第1原発の爆発事故において大量の放射性物質(放射性セシウムなど)が周辺に拡散し、土壌、河川、山林などに深刻な放射能汚染被害をもたらし、早急な除染が必要である。提案した放射能汚染木質バイオマス(木材、稲わら、牧草など)の現地での安全な処理・減容化法は環境省の除染プロジェクトに採択され実証試験を行った。放射能汚染木質バイオマスを600℃で加熱し、減容化した。この加熱過程において放射能含有物質は気化せず、加熱残渣に存在していることを明確にした。さらに、粘土鉱物の添加により、残渣に残っている放射性物質は、水溶性を示さないことを確認した。

1.3 難燃性プラスチックからの脱臭素

プラスチックは、非常に広い範囲で使用されているが、基本的に有機材料であるために、燃えやすい。この欠点を克服するために臭素を含有する難燃剤がプラスチックに添加されている。一方、臭素などを含む難燃剤が添加されたプラスチックは、臭素がそのプラスチックの再資源化を妨げている。そこで、臭素含有プラスチックからの脱臭素技術の開発が望まれている。無機物質との混合粉砕によりメカノケミカル固相反応が進行し、無機臭化物になることが知られている。酸化カルシウムなど酸化物の種類がメカノケミカル反応に及ぼす影響や反応機構の解明、反応効率の向上に関して検討している。本研究は、中国清華大学との共同研究である。

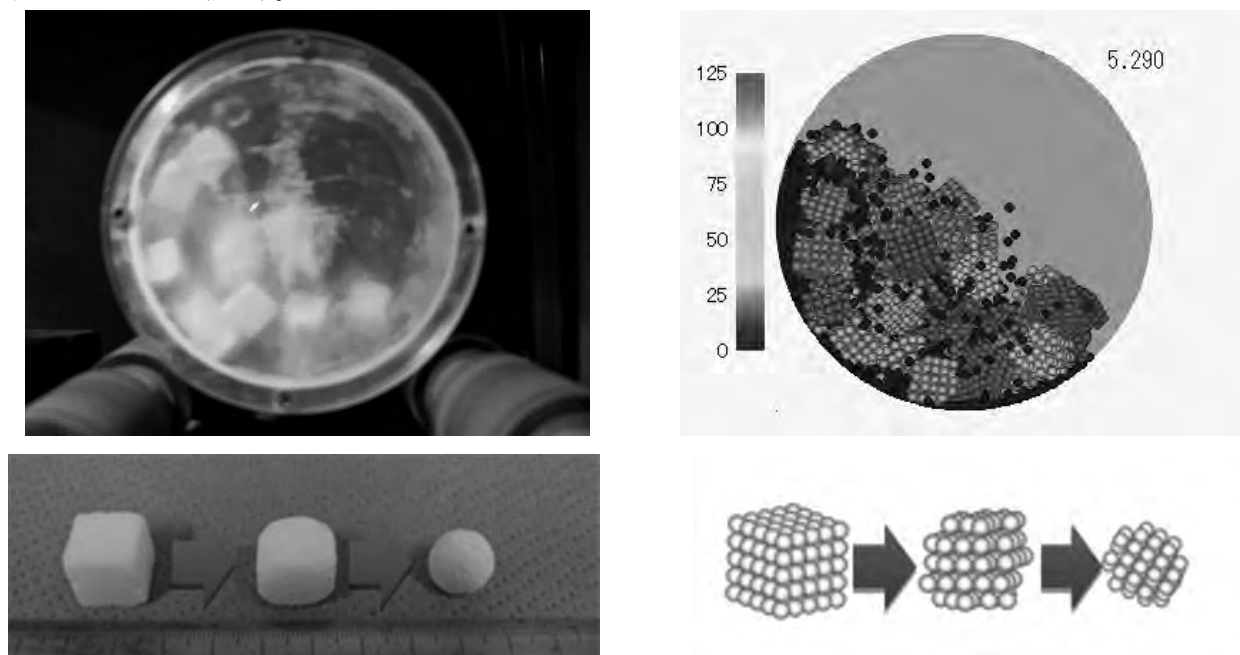
2. 粉体プロセス内での媒体や粉粒体の運動把握のためのシミュレーションの高度化

2.1 DEMとMPSのカップリングによる3次元粒子群・液体運動の同時シミュレーション法の開発

離散要素法(DEM)による3次元粒子群運動のシミュレーションを各種粉砕機内の媒体運動の把握に適用し、その運動を良好に再現しつつ、実験情報と融合して普遍的相関関係を見出し、これらから、粉砕生成物の粒子径分布、最適なミル構造、適切なスケールアップ条件、摩耗粉発生量、ミル消費電力等に対して有効な情報を提供してきた。本年度は、DEMとMPS(Moving Particle Semi-implicit)をカップリングする高度な3次元粒子・液体運動シミュレーション法を構築し、湿式転動ミル内のボールとスラリーの挙動をシミュレーションすることに成功した。

2.2 自生粉砕過程の解析

自生粉砕(ミル内に砕料のみを投入し、砕料自身の落下・衝突等により粉砕する方式)における砕料の粉砕過程をDEMシミュレーションによって再現し、粉砕機構の解明を試みている。非球形砕料形状を微小球の集合体としたモデルで表現し、これに外力を加えると破壊が進行するという新しいモデルを構築した。本モデルを用いたシミュレーション結果は、ミル内での角砂糖の運動状態ならびに粉砕過程をともに定性的に一致することを示した(図1)。



(a) 角砂糖自生分粉砕実験でのスナップショットと砕料粒子の変化

(b) DEMシミュレーションから得られたスナップショットと砕料粒子の変化

図1 シミュレーション($t=5.290$ s)における角砂糖の挙動と粉砕過程の同時シミュレーションと実験との比較

2.3 鉄鉱石装入原料の堆積挙動のシミュレーション

高炉法における製鉄においては、原料である鉄鉱石、コークス、石灰石を混合、造粒、焼結後、高炉に装入する。焼結の過程では、効率よく伝熱させ、塊成化するために、造粒体の粒度偏析を精緻にコントロールすることが要求されている。そこで本研究では、原料装入過程のDEMシミュレーションを行い、実際の造粒体の粒度偏析の再現に成功し、粒度偏析の影響を明確にした。さらに堆積過程で発生する原料層の崩壊現象の再現に成功し、その崩壊現象が粒度偏析におよぼす影響について検討した。

【受賞】

1. 石原 真吾、平成24年度環境科学研究科奨学賞(2012.9.20)
2. 石原 真吾、第7回東北大学多元物質科学研究奨励賞 (2012.12.10)

【研究活動報告】 高機能ナノ材料創成研究分野 (2012.1～2012.12)

教 授：田中 俊一郎

准 教 授：関野 徹

助 教：佃 諭志

技術職員：上石 正樹、秋山 拓巳

技術補佐員：千葉 雅樹

大学院生：朴 勳鎭、世登 裕明、齋藤 洋一、千葉 雅樹、阿部 龍太郎、

加賀 晃樹、高橋 亮太、小野 裕貴、太齋 貴文、塚本 浩兆

博士研究員：金 世勲

本研究分野は、電子線・イオンなどエネルギービームの局所照射場、高温・高圧または空間制限された化学反応場などの「励起反応場」において誘起する Bottom-Up ないしは非平衡反応を活用した低次元ナノ材料および高次機能材料の創成とデバイス応用、原子集団操作・反応制御、接合界面制御に関する研究などを行っている。2012 年の研究活動結果は以下のように概括される。

1. Ar イオンビーム照射による Cu-Fe 二相系での突起体核生成機構と成長様式

高いスパッタ率をもつ Cu 基合金で、2相分離系である Cu-Fe 合金圧延板への突起体生成を行い、その核生成と成長機構を明らかにした。Cu-Fe 合金圧延板に Ar イオンビームを試料表面に対して 30 度加速電圧 9kV にて照射した結果、照射初期には Cu-rich 部分から優先的に Cu 突起体が生成し、ついで Fe-rich 部から Fe 突起体が成長した。選択的な突起体形成が可能になったことで、効率的な排ガス触媒作用や高効率電界 電子放出などが見込まれ、産業への応用が期待できる。Cu-Fe 合金での応力テンソル変化と突起体の体積変化の関係から、圧延方向の残留垂直応力の解放が突起体核生成の駆動力であると推測された（図 1）。突起体体積の時間変化を Johnson-Mehl-Avrami 方程式で速度論的に解析すると Cu-30%Fe 中の Cu 突起体は高さ方向、Fe 突起体は高さ・底面積 2 方向への拡散律速成長であると推定された。

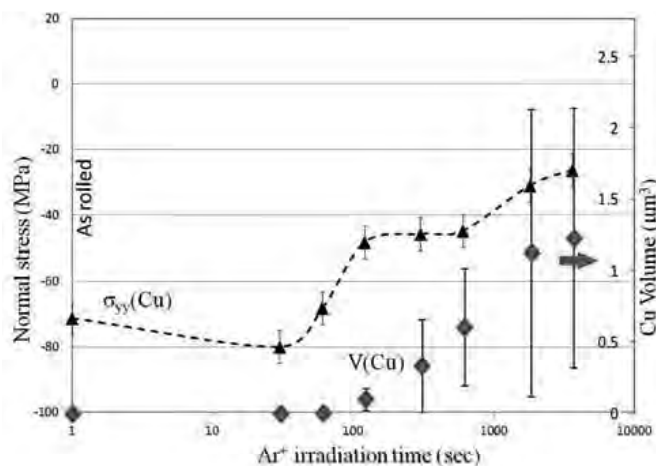


図 1. Cu-7%Fe 合金板への Ar イオン逐次照射による残留応力解放と Cu 突起体成長の相関

2. Ag ナノ粒子による poly(vinylpyrrolidone) ナノワイヤーの表面修飾

「単一粒子ナノ加工法」は、高エネルギーイオンビーム、特に一つのイオン飛跡に沿って形成されるイオントラックと呼ばれる高エネルギー反応場での高分子架橋反応を利用した高分子のナノワイヤー、ナノロッドなどの 1 次元ナノ構造体を作製するのに非常に有効な技術である。本年

度の研究では、上記手法で形成した poly(vinylpyrrolidone) (PVP) ナノワイヤーを硝酸銀水溶液中で熱還元処理を行い、PVP ナノワイヤー表面に Ag ナノ粒子を修飾したハイブリッドナノワイヤーの形成に成功した (図 2)。ナノワイヤー表面の PVP 高分子鎖が保護剤として作用し、選択的にワイヤー表面に Ag 粒子が析出、固定化したと考えられる。また、硝酸銀水溶液中での熱還元反応を 10-60 分行い、反応時間を増加させるに従い、PVP ナノワイヤー表面に析出する Ag ナノ粒子量が増加することを見出した。この結果より、還元反応時間の調整で、容易に表面修飾する Ag 粒子の数を制御できることが示唆された。

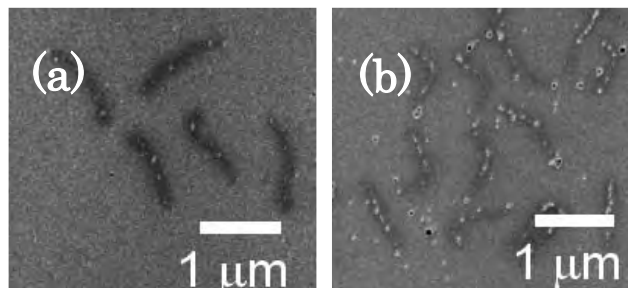


図 2. PVP ナノワイヤー表面に析出した Ag ナノ粒子の SEM 像。硝酸銀水溶液中で (a)10, (b)60 分間反応を行った。

3. 室温での溶液化学反応場による高次ナノ構造酸化物表面の創製

低温溶液化学反応場で得られる酸化チタンナノチューブ (TiO₂ Nanotube, TNT) は、物質の物理化学的機能と低次元ナノ構造とが協奏することにより優れた機能発現や高次機能化が可能であることを示してきた。本研究では室温条件下、金属 Ti を NaOH や KOH などの高濃度アルカリ水溶液中で処理することで、その表面に非晶質ナノシート状酸化物からなるポーラスなネットワーク構造が形成することを見いだした (図 3)。溶液濃度や処理時間を制御することでナノシート状ネットワークやチューブ状ネットワークが生成することを見いだした。こうしたナノ構造に依存して本材料は生体適合性を持つことなども確認しており、簡便な手法により高次機能を持つ低次元ナノ構造表面の創出とその展開が期待された。こうしたナノ構造に依存して本材料は生体適合性を持つことなども確認しており、簡便な手法により高次機能を持つ低次元ナノ構造表面の創出とその展開が期待された。

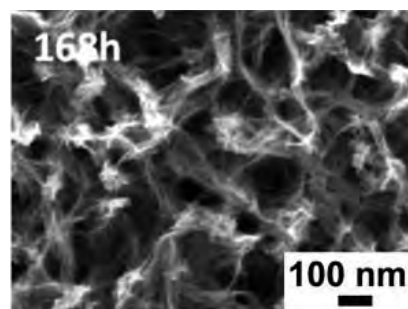


図 3. 純 Ti 表面に生成したナノシート状ポーラスネットワーク構造の走査型電子顕微鏡写真 (10M NaOH 水溶液中、室温にて 168 時間処理)

4. 構造修飾による酸化物ナノチューブへの高次物理化学機能の付与

低次元ナノ構造を持つチタニアナノチューブ (TiO₂ Nanotube, TNT) 表面に光還元法により白金 (Pt) ナノ粒子を担持し、その構造と特性について評価した。塩化白金酸水溶液中に TNT を分散し、紫外線照射することにより直径 5-7nm の Pt ナノ粒子を担持することに成功した。水メタノール混合溶媒中紫外線照射による水の光分解水素発生能を評価した結果、熱処理により結晶性を向上させた TNT に Pt を担持した材料では、通常のアナターゼ型チタニアナノ粒子に Pt を担持したものに比較して非常に優れた水素発生能を示した (図 4)。本材料では TNT の持つ分子吸着能も同時に保持されており、エネルギー創製や環境浄化機能性ナノマテリアルとして期待された。

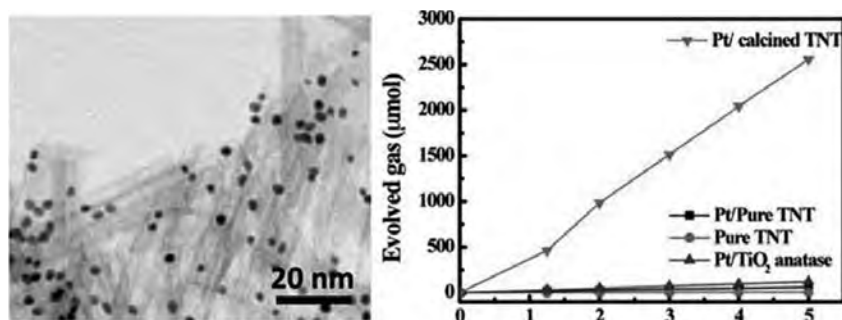


図4. Pt ナノ粒子担持チタニアナノチューブの透過型電子顕微鏡像（左）と紫外線照射による分解水素発生光触媒特性（右）

5. 粗粒・配向組織をもつ多結晶材料での残留応力テンソル分布実測

2010年に導入した3次元マイクロストレスX線実測システムはデバイリングそのものを2次元センサーでとらえることができるため、従来のX線 $\sin 2\psi$ 法では困難であった粗大粒、配向・集合などの組織を持つ材料に適用して3軸状態にある微小領域の応力絶対値をテンソルとして計測することができる。

2012年度は「応力テンソル実測」の恩恵に浴する大学研究者および企業開発者と共同研究を推進した。弘前大学佐藤裕之准教授とは、①回転曲げ試験（RBT）の周辺から中心部へ組織勾配が存在するAl試験片で応力テンソル分布を実測した。主応力、オイラー角、相当応力分布と結晶粒形分布が相関している。②Al-Mg合金の初期クリープ変形における内部応力を実測応力テンソル分布から引き続き議論し試験片軸に沿った垂直応力分布に負荷応力依存性が得られた。③加圧変形微細粒Mg合金の変形前応力テンソル分布には線源依存性がある。④超微粒SUS焼結体は残留応力テンソルと構成相(FeCr)2O3+αFeから再検討し相応力測定が可能であることから今後企業での製品化へ発展させる大学への提案をした。

そのほか電機メーカーへはセラミックス・金属界面近傍での残留応力テンソルと機械的特性との相関から製品化への後方支援を行った。鉄鋼メーカーとは配向柱状晶をもつSUS連続铸造材料の高温亀裂周辺での元素偏析と残留応力テンソル相関を検討した。また人工亀裂を導入したAl合金でも同様の試みを行った。成果の一部は独国で開催の第9回残留応力国際会議で発表した。

【研究活動報告】 超臨界ナノ工学研究分野 (2012. 1～2012. 12)

教 授 : 阿 尻 雅 文

准 教 授 : 高 見 誠 一

助 教 : 青 木 宣 明, 有 田 稔 彦, 北 條 大 介

博士研究員 : 相 田 努, Hendry I. Elim (～2012. 3), 蔡 斌 (～2012. 3),
Ameneh Sahraneshin (～2012. 5), Varu Singh (2012. 6～),
成 基 明 (2012. 6～), Daniel Oliveira (2012. 10～),
冨 樫 貴 成 (～2012. 3), 野 口 多 紀 郎 (2012. 4～),
Atashfaraz Mehrnoosh, 盧 金 鳳

大 学 院 生 : Varu Singh, 成 基 明, 真 鍋 法 義, Dejhosseini Mehdi,
Marina Dorosario Guerreiro, 朱 遠 征, Zamir Hossain Muhammad,
三 浦 陽 平, 海 野 真 一, 崔 誠 権, 小 島 久 代

学 部 学 生 : 佐 々 木 ひ かり, 丁 孝 眞

当研究分野は、超臨界流体を利用した有機・無機ハイブリッドナノ材料の合成、バイオマスの超臨界処理、新規結晶構造の超臨界合成を行っている。2012年の研究活動は以下のように概括される。

1. 超臨界水熱プロセスによる有機無機ハイブリッドナノ材料の創製に関する研究

我々は、独自に提案・開発した流通式超臨界水熱プロセスによる機能性酸化物ナノ粒子の合成と、ナノ粒子表面への有機分子複合化を研究している。表面に複合化した有機分子により、ハイブリッドナノ材料を有機溶媒やポリマー中に均一分散することも可能であり、酸化物ナノ粒子を超高濃度で有機材料中に分散した、これまでに全く存在しないハイブリッドナノ材料の創製に成功している。さらに、有機物や気体とも均一相を形成する超臨界水の特徴を活用し、合成場への還元剤、硫黄源の導入による金属ナノ粒子、硫化物ナノ粒子の合成も実現し、これらをポリマーと複合化した多彩なハイブリッドナノ材料合成への道を拓きつつある。

2. 有機無機ハイブリッドナノ粒子の表面構造解析と分散機構解析に関する研究

上記手法で合成したハイブリッドナノ粒子は、表面修飾分子が高密度に付着しているため、有機溶媒中で高い分散性を示す。前年度までに明らかにしてきた粒子表面における修飾分子の結合形態や配向状態と粒子の溶液中での分散性の相関関係を参考にどの程度の高濃度までナノ粒子を分散できるか検討した。その結果、完全分散ではナノ粒子の体積分率 10% 強まで、安定(コロイド)分散に至っては 20% を超える濃度でナノ粒子を無極性有機溶媒中に分散できることがわかった。

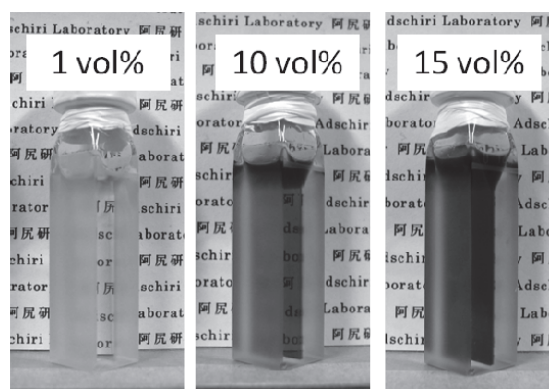


図1 ハイブリッド CeO₂ ナノ粒子の有機溶媒への高濃度分散

3. 新規界面化学特性制御手法の開発に関する研究

近年、様々な材料を“インク”に電子回路やナノ構造などを自在にプリントするプリンタブルテクノロジーの実現に注目が集まっている。特に、金属や金属酸化物ナノ粒子をインクにもいることができれば、その無機材料のユニークな特性をプリンタブルテクノロジーに実現することができる。単層吸着制御された CeO_2 ナノ粒子上に TiO_2 をスパッタし、その後、400 度でアニールを行う固相エピタキシャル法を利用することで、アナターゼ TiO_2 が CeO_2 ナノ粒子上に選択的に結晶成長することを見出した。(図 2)この方法を用いることにより、ナノスケールのヘテロ界面を有する構造をプリンタブルテクノロジーに導入できる可能性がある。

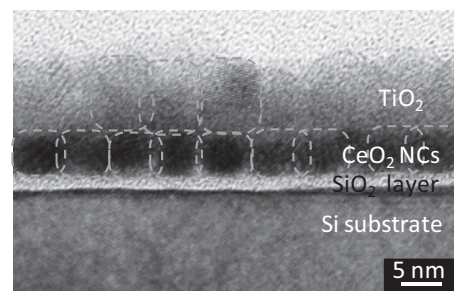


図2 単層制御された CeO_2 ナノ粒子上に結晶成長したアナターゼ TiO_2

4. 流通式水熱反応装置における混合の可視化に関する研究

流通式超臨界装置を用いてナノ粒子を合成する際に、混合部の形状により生成物が大きく変わることが知られている。混合はステンレス管の中で 300 気圧、400℃程度で行われるため通常の可視化手法を用いることは不可能である。一方、中性子線は水素原子で良く散乱されるが、鉄やクロム原子などでは散乱されにくい。そこで、中性子線を用いて混合部近傍での水密度を観察して、原料水と超臨界水との混合状態を評価した。図 3 に像を示す。今後、同様の条件下における流体シミュレーションと比較することで、臨界点近傍で物性が急激に変化し、さらに層流・乱流状態を経る超臨界水の流体シミュレーションの精度を確認する。

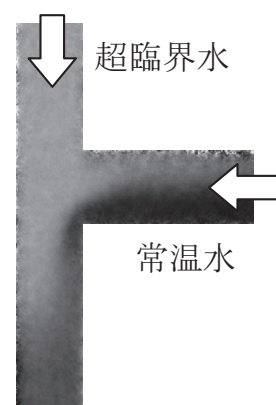


図3 管内における超臨界水・常温水の混合部水密度像

5. 超臨界表面修飾ナノ粒子の流通式合成プロセス開発に関する研究

超臨界水を反応場として用いた場合の粒子合成機構を解明できれば高機能粒子の合成が可能になると考えられる。そこで機構解明を目的として昇温部を最大で 6 段に分けた滞留時間制御、多段温度制御が可能な流通式反応装置を開発した(図 4)。150–200℃の低温で中間体を生成させ、それを超臨界状態(400℃, 30 MPa)でさらに反応させることで分散性の高いオクタン酸修飾セリアナノ粒子の合成が可能になることを見出した。今後、目的とする粒子を合成するための連続プロセスの合理的設計手法を確立していく。

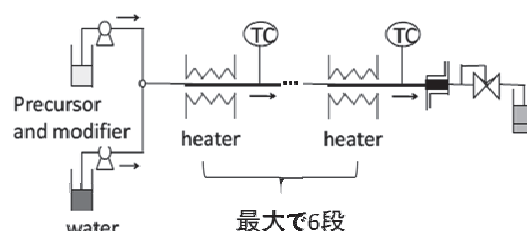


図4 多段温度制御流通装置

6. 新規炭素結晶 K4 格子に関する研究

トポロジーの研究により、全て等価な sp^2 結合から形成される 3 次元結晶(K4 格子)の存在が明らかとなっている。さらに K4crystal は gyroid 構造と近似する。この発見に基づき、我々は炭素などから構成される K4 格子の合成を目指している。本年は、我々は gyroid 構造をもつポーラス炭素材料の合成を成功した。さらに、計算結果に基づいて合成条件を策定し、K4 格子の合成を目指した実験を行っている。

【研究活動報告】 光物質科学研究分野 (2012. 1～2012. 12)

教 授：佐藤 俊一

助 教：中村 貴宏，小澤 祐市

産学連携研究員：スニル ヴィアス，ユリアティ ヘルバニ（～2012.3）

教育研究支援者：ユリアッティ ヘルバニ（2012.4～）

技術補佐員：大沼ともみ

大 学 院 生：サミウル サルカル，奥畑 佑介，東海林 辰也，松本 健一，
金沢 信哉，瀬川 侑，我妻 由貴

本研究分野は、レーザー光が持っている高いポテンシャルを生かした新しい素材・材料・物質のプロセスおよび分析・評価方法の開発を目指している。特に、波長、スペクトル幅、強度、偏光・位相・強度分布などにおいて、格段に優れた特性を持った最先端のレーザー技術を駆使した物質科学への応用研究を志向している。具体的なテーマとして現在は、高強度レーザー場を用いた微細構造作製プロセスの開発と新機能発現、ペクトルビームの新機能探索と材料科学への応用展開を中心に進めている。

本年は3名の修士課程学生が課程終了し、新たに3名の修士課程が研究活動に加わった。2012年の主な研究成果は以下の通りである。

1. 高強度レーザー場を用いた金属・合金ナノ粒子の生成

フェムト (10^{-15}) 秒パルスレーザー光を光の回折限界近くまで強く集光することで、焦点近傍において 10^{12} W/cm² 以上の非常に強い光の場を形成することができる。このような強い光の場を高密度の液体中で発生させた場合、非線形光学効果によって溶媒分子の光分解が生じるが、この過程で生じる遊離電子 (e_{aq}^-) や水素ラジカル (H^\cdot) などの励起種が強い還元力を持つため、金属イオンが存在する場合にはそれらに対して還元剤として作用し金属粒子が形成する。本研究分野ではこの反応を新規物質合成手法として応用することで多くの新たな知見を得るとともに、様々な種類の金属・合金ナノ粒子の作製に成功している。昨年度までは、単一の種類の金属イオンを含む溶液中への高強度レーザー照射により、各種貴金属ナノ粒子の作製に成功するとともに、二種類以上の金属イオンを所定の割合で混合した混合溶液を対象とすることで、熱平衡反応では通常作製が困難とされる全率固溶合金ナノ粒子を組成を自在に制御して作製することにも成功している。例えば、酸化還元電位の異なる金ならびに銀イオンを含む混合溶液の場合でも、溶液のイオン混合比に反映して組成が制御された金－銀 (Au－Ag) 合金ナノ粒子が作製されるとともに、二元系状態図において溶解度ギャップが存在するため通常は困難であるとされる全率固溶の金－白金 (Au－Pt) 合金ナノ粒子も作製できた。さらにこの成果を発展することで、金－白金－銀 (Au－Pt－Ag) 三元系合金ナノ粒子の作製にも成功している。本年度はこれまでの研究を通じて得られた知見を元に、本手法を通じた実用材料の実現を目的とし自動車の排気ガス処理のための三元触媒として知られるロジウム－パラジウム－白金 (Rh－Pd－Pt) 三元系合金ナノ粒子の作製を試みた。ロジウム－パラジウム、ロジウム－白金の二元系状態図には溶解度ギャップが存在するとともに各々の物質の酸化還元電位は異なるにもかかわらず、それぞれの金属イオンを所定の割合で混合した水溶液への高強度レーザー照射だけで、組成が制御された全率固溶の Rh－Pd－Pt 三元系合金ナノ粒子の作製に成功した。現在作製した合金ナノ粒子の触媒活性評価を行うことで、同手法を用いて作製した合金ナノ粒子の実触媒としての応用展開を図っている。上述したように、本手法はフェムト秒パルスレーザーを強く集光することによってはじめて達成される強い光の場を利用して物質を作製するという、これまでになく物理化学

合成プロセスであり、新規物質の創生が期待される。さらに、複雑な反応プロセスを必要としない極めて簡便な手法であるとともに、反応性の高い化学物質も全く添加していない環境負荷の低い手法であることも大きな特長である。今後は、磁性ナノ粒子作製など多くの材料に応用を広げる予定である。

2. 冷凍ターゲットを用いたパルスレーザー堆積法による薄膜作製

パルスレーザー堆積 (PLD) 法は薄膜作製手法の一つとして知られているが、製膜の際にピーク強度の高いフェムト秒パルスレーザーを用いた場合、アブレーションにより発生するプラズマの高エネルギー特性のため sp^3 結合など高い結合エネルギーを有する薄膜の作製に有利であるとされている。一方、PLD法では焼結体などの固体物質をターゲットとして用いるのが一般となっているが、ターゲット物質におけるミクロな吸収率の違いやターゲットの劣化によって生じる液滴 (デブリ) やターゲットの破片 (フラグメント) などターゲット由来の粗大粒子が発生し高品質薄膜作製の妨げになるため、照射レーザー強度を抑える必要があるといった矛盾が生じる。この問題に対して、近年常温・常圧で液体状態の炭化水素化合物を冷却・凝固した冷凍ターゲットを用いることで、パルスレーザーの高エネルギー特性を生かしつつデブリやフラグメントを抑制し、高品質なダイヤモンドライクカーボン (DLC) 薄膜の作製に成功したという報告がなされた。昨年度は、冷凍ターゲットを用いた PLD法による製膜のための専用チャンバーを設計・製作し、冷凍ベンゼンターゲット材料として用いることで高品質DLC薄膜の作製を試みた。その結果、冷凍ベンゼンターゲットを用いて作製した薄膜にはデブリやフラグメントが堆積しておらず、炭素の固体物質であるグラファイトを用いて作製した薄膜に比べて表面形態に大きな改善が見られ平滑な薄膜が得られるとともに、 sp^3/sp^2 結合比の高いDLC薄膜作製のためには、最適なレーザーフルエンス条件があることを明らかにした。また、本年度はターゲット材料をシクロヘキサンに変えた製膜によって、より平滑なDLC薄膜を作製することにも成功している。今後は、炭化水素化合物液体に様々なドーパント物質を所定の割合で混合した冷凍ターゲットを用いた製膜を行うことで異種原子ドーパDLC薄膜を作製するとともに、それらを積層したヘテロ薄膜の作製も予定している。

3. ベクトルビームレーザー光の発生と応用研究

レーザー光ビームの光軸に対し放射状に偏光が分布している径偏光ビームやそれに直交する方位偏光ビームはベクトルビームとも呼ばれ、その特異な偏光分布に起因して従来の直線偏光や円偏光には無い新しい特性を有していることが知られている。ベクトルビームには様々な偏光分布の形態が存在し、その特性や応用技術の可能性には未知な点が多い。本研究では、このようなベクトルビームを用いた応用研究を様々な展開していくため、その発生法の開発および特性の検討を進めており、本年度は以下の成果が得られた。

3-1. 高品質ベクトルビームの光ファイバーによる増幅

軸対称な偏光分布を有する径偏光や方位偏光ビームを界面に対して垂直に集光する場合に、それぞれ入射する光線が全て p 偏光および s 偏光となることから、レーザー切断や深穴穿孔における高効率化が期待されており、ベクトルビームは次世代のレーザー加工用光源として注目されている。本研究では、レーザー加工用光源を目指した希土類添加光ファイバー増幅によるベクトルビームの高出力化に関する研究を進めている。これまでの研究では、種光出力が100 mWの径偏光ビームに対して約1 Wの増幅光が得られていたが、より強く増幅した場合にはASE (Amplified Spontaneous Emission) の発生によってビーム品質が低下する問題があった。そこで本年度は、フォトニック結晶を用いたNd:YAGレーザー共振器から、高品位かつ高出力な径偏光レーザービームを直接発生させ、種光出力を1 Wに増強して増幅実験を行った。この結果、従来と同じ増幅光学系を用いた場合でも3 Wの出力が得られ、良好なビーム品質の径偏光ビームであることが確認された。今後は、より高出力な増幅システムを導入することで径偏光ビームのさらなる出力増大を目指し、レーザー加工実験を進める予定である。

3-2. 強く集光したベクトルビームの集光特性に関する実験的検証

ベクトルビームを大きな開口数を有するレンズで強く集光した場合、例えば径偏光では焦点において光軸に平行な軸方向電場が発生し、一方で方位偏光においては中空状の強度分布となることが知られている。このような特異な集光特性に関して、これまで数値計算による理論的な検討は数多く報告されているものの、実験的にはあまり検証されていない。本研究では、焦点近傍に存在する微小物体が、ベクトルビーム集光に対してどのように光散乱するかという点に着目し、特に径偏光ビーム集光により生ずる軸方向電場の寄与について実験的な検証を進めている。本年度は、大きさが50 nmから数百 nmの円盤状あるいはロッド状、リング状のAuナノパターンを作製し、このパターンをベクトルビームの焦点近傍において3次的に走査しながら散乱光を検出し、各Auパターンの像を測定した。円盤状Auパターンを用いた場合、方位偏光照射では中空状強度分布が得られたのに対して、径偏光ビームの場合は中心に強度を有する分布となった。この強度分布の差異は焦点に生ずる軸方向電場に起因していると考えられ、径偏光ビームの焦点に局所的に生ずる強い軸方向電場を遠方でも観測することに成功した結果といえる。他のAuパターンを用いた場合でも、照射するベクトルビームに応じて得られる像が変化することが確認され、焦点からの散乱光シグナルは、ナノパターンの形状と照射する光の偏光分布に強く依存することが実験的に確かめられた。これらの結果は、ベクトルビームを用いたレーザー顕微鏡や表面観察手法において極めて重要な知見となり得るものであり、今後もより詳細に実験的および理論的な検討を進める。

3-3. 高次径偏光ビームの微小集光スポット形成に関する理論的検討

本研究グループではこれまで、多重リング状強度分布を有する高次径偏光Laguerre-Gaussビームが、強く集光することで焦点において従来の直線偏光ビームよりも微小な集光スポットを形成可能であることを数値計算により明らかにしている。また、共焦点レーザー走査顕微鏡に応用することで、空間分解能の向上が可能であることを実証してきた。本年度は、このような集光特性の理論的検討として、Laguerre-Gauss関数で表される高次径偏光ビームが、次数の大きな場合にBesselビームに近似できることに着目し、両者の集光特性の比較を行った。この検討により、高次径偏光Laguerre-Gaussビームと微小集光スポット形成の関係性について指摘し、このような特異な集光特性の理論的根拠を明らかにした。

【研究活動報告】 ハイブリッドナノ粒子研究分野 (2012. 1～2012. 12)

教 授：村松 淳司

准 教 授：蟹江 澄志

助 教：中谷 昌史

大 学 院 生：松原 正樹, 柳橋 宣利, 制野 友樹,
君島 健之, 安 昌圭, 矢吹 純, 小林 裕季,
西田, 怜, 日野出 充樹, 原 一由, 竹谷 俊亮

学 部 生：笹出 夏紀, 辻川 優祐

本研究分野ではナノハイブリッド素材の創製について研究活動を行っている。2012年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 有機無機ハイブリッド液晶：ナノ粒子液晶化による機能性マテリアル創製 (図1)

有機無機ハイブリッド化によるナノ組織構造形成は、その構造に由来した新規機能の発現に繋がる。本研究では、ナノ組織構造の配列・配向状態を外場により自在に制御することを目的とし、有機無機ハイブリッド化によりナノ粒子に液晶性を付与する研究を行っている。具体的には、単分散球状金ナノ粒子と有機デンドロンとをハイブリッド化することにより、液晶性超格子の自発的形成が可能であり、さらにはその構造が温度により変化することを見出した。

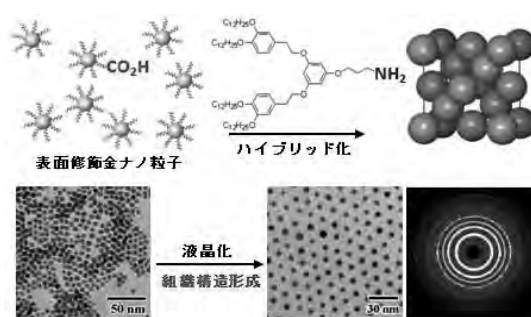


図1 粒子液晶化による液晶性超格子の形成

2. 遷移金属ドーブ半導体ナノ粒子の作成とその光学・

磁気特性制御 (図2)

半導体相へ遷移金属イオンをドーブすることで、半導体の性質を持ちつつ磁性を有し、光による磁性制御または磁場による光学特性制御が可能となり、その特性はナノサイズ化による量子サイズ効果より変化するものと考えられる。そこで本研究では、粒径制御可能な遷移金属ドーブ半導体ナノ粒子の作成と、異なる粒径がもたらす光学・磁気特性の制御を目的とし、まず Mn ドープ CdS ナノ粒子の合成とその光学特性の検討を行った。

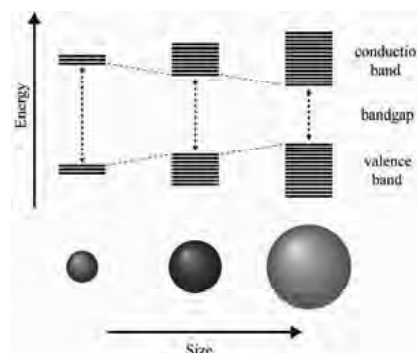
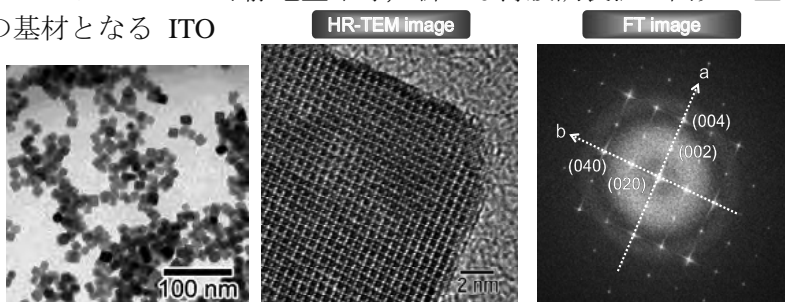


図2 量子サイズ効果の模式図

3. 透明導電酸化物ナノ粒子合成とインク化 ～ITOナノインク～ (図3)

スズドーブ酸化インジウム (ITO) 薄膜は高い透明性と導電性を示す。しかしながらインジウムは希少金属であることから、その使用量低減技術開発が急務である。使用量低減のためには、ITO ナノインクパターンニングや静電塗布等、新たな薄膜調製法の開発が望ましいと考えられる。本研究では、その基材となる ITO ナノ粒子を液相法により精密にサイズ・形態制御しつつ合成する手法の開発を実施した。その結果、エチレングリコールを溶媒とし、最適塩基を選択することにより、高結晶・低抵抗 ITO ナノ粒子が合成できることを見出した。



4. アクティブメンブレンの創製に向けた外場応答性リン脂質の開発 (図4)

脂質二分子膜は、膜タンパクの保持・イオン輸送など、機能材料設計の立場から見て実に魅力的な機能の宝庫である。しかしながら、二分子膜自身は、機能性を発現するというより、むしろ単に機能性分子固定用の土台としての役割を担うのみである。そこで本研究では、脂質二分子膜の構成単位であるリン脂質に着目し、サーモトロピック液晶性分子にリン脂質部位を導入することで、外場によりダイナミックな応答性を示す人工リン脂質、すなわち、人工脂質二分子膜を創製することを目的とし、実際に電場による配向制御が可能であることを見出した。



5. 非鉛圧電アクチュエーター用微粒子の合成 (図5)

近年、比較的良好な圧電性を示す無鉛系セラミック材料として、ニオブ酸アルカリ系の圧電セラミックスが注目されており、通常固相法で合成されるが、それではナノレベルで原料粉体を均一に混合すること、結晶子サイズや粒界を厳密に制御することはきわめて困難であった。特に粒界は圧電特性や強度などに大きな影響を及ぼすことから、粒界を制御することは圧電セラミックスの特性向上に不可欠であり、粒界の制御が充分でない材料を使用した場合には製品の欠陥や特性の低下等に繋がるおそれがあった。本研究では、アルカリ金属であるナトリウムとカリウムを特定の比率で組み合わせることにより、均一なサイズと特殊な形状を有する二次粒子からなるニオブ酸ナトリウム・カリウム塩粒子を再現性良く合成できることを見出した。また、その圧電特性はデバイス(インクジェットヘッドなどで)可能な動特性結果を得ており、具体的な圧電セラミックス材料への応用段階に入っている。

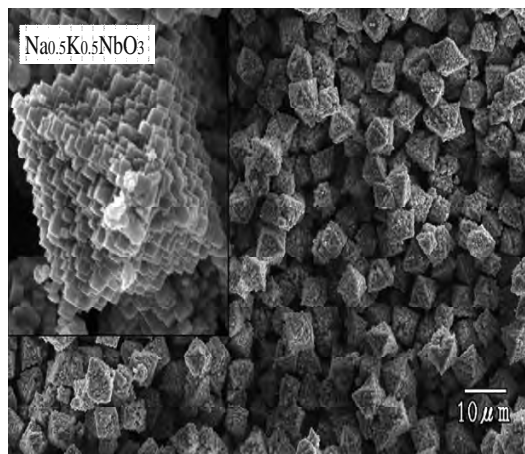


図5 よく定義された $NaKNiO_3$ 微粒子

6. 酸化鉄ナノ粒子を出発物質とした磁性材料開発

高磁化、高保持力の両面を満足する新たな磁性材料の創製に向けて、 α -Feと ϵ - Fe_2O_3 ナノ粒子をそれぞれ選択的に調製する技術を確認し、最終的にそれらを複合化して、実現する計画で研究を推進している。図6はこの新たな材料開発でキーとなる、FeO(ウスタイト)粒子であり、従来不可能だった30nm以上の粒子を単分散で作製することができた。

その他、本研究分野においては、多元物質科学研究所内の各研究分野や、環境科学研究科、金属材料研究所、工学部、他大学、あるいは企業の研究所などと積極的に共同研究の展開をはかっており、多元ナノ材料研究センターに課せられた社会的要請に応えるべく、研究を進めている。

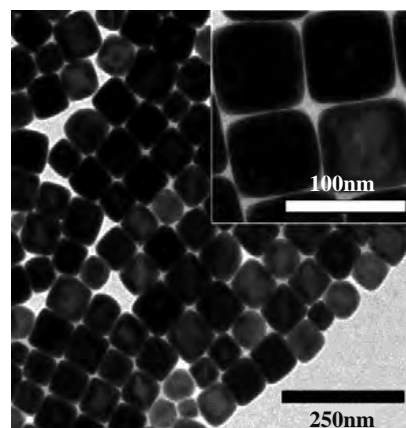


図6 80nmに制御したFeOナノ粒子

【研究活動報告】 エネルギーシステム研究分野 (2012.1～2012.12)

教授(兼任)：中村 崇

准 教 授：佐藤修彰

助 教：桐島 陽

大 学 院 生：北脇 慎一，富崎 真，高山 晶喜，福田 祐平，斎藤 裕樹

学 部 学 生：品川 拓也，久野 温，紀室 辰伍，平野 正彦，工藤 匠

本研究分野では、2012年4月に工学部3年の平野正彦君および工藤 匠君を新たにメンバーに迎えた。基幹エネルギーとして原子力の利用は人類の将来を左右する重要技術であるが、3.11の東日本大震災による福島第一原発事故により、エネルギー政策や原子力開発へ見直しを行い、本研究室では、土壌、樹木等における環境放射能調査や、原発サイト内における汚染除去、サイト外における放射能汚染評価と除染対策など、環境修復支援を中心に活動した。また、レアメタルグリーンプロセス研究開発拠点として、レアメタル含有放射物質取扱施設の全面改修を行った。2012年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 硫化物再処理法の開発

核燃料サイクルにおける使用済核燃料の再処理法について、従来の湿式法に代わる乾式法として硫化物を用いる半乾式再処理法の開発を進めている。使用済核燃料中に含まれる核燃料物質(U,Pu)や数千年にわたる長半減期を有するマイナーアクチノイド(MA：Np, Am)および核分裂生成物 (FP： ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{152}Eu , etc) について、トレーサを添加した U_3O_8 試料を用いて硫化および酸溶解処理を行い、 α 線および γ 線スペクトロメトリーにより放射能強度を求め、ウランとの分離について検討した。さらに、メカノケミカル法を利用した低温硫化プロセスを提案し、使用済燃料を硫化物再処理法にて処理する際の各工程における元素の挙動およびプロセスとしての成立性を検討している。

2. 乾式再処理プロセスに関する研究

原子力発電開発における軽水炉、革新炉、高速炉サイクルへのフレキシビリティを有し、かつ、核拡散抵抗性、廃棄物低減に対応しうる次世代再処理法として、ハロゲンや酸化物を用いる乾式プロセスの研究を進めている。今年度は、モリブデン酸といった酸化物融体中でのウランの溶解や分離挙動についてXRD測定や、熱重量分析、分光分析を行い、ウランとモリブデン酸との反応および構造について検討した。

3. 湿式再処理プロセスに関する研究

次世代核燃料サイクルの再処理におけるガラス固化の負担を軽減する高レベル放射性廃液調整技術を開発することを目的として、高レベル放射性廃液ガラス固化の妨害となるモリブデン(Mo)、パラジウム(Pd)、ルテニウム(Ru)の高レベル廃液からの分離除去及び不溶解残渣を個別処理する高度化処理の技術開発を日本原子力研究開発機構、京都大学、大阪大学および電力中央研究所と共同で進めている。本研究分野では、Mo分離後の高レベルからの溶媒抽出法によるPd 分離プロセス開発を担当し、複雑な抽出挙動をとるPd の有機相における錯体生成に関する熱力学データの取得を進めている。

4. 核種の地中移行に及ぼす天然有機物の影響の評価

高レベル放射性廃棄物やTRUを含む廃棄物の地層処分の安全評価においては、遠い将来、長半減期の放射性核種がガラス固化体から溶出し、地下水を媒体として生態圏へ移行するプロセスの評価が特に重要となる。本研究では、地水圏環境に広汎に分布する組成の不均質な高分子有機コロイドであるフミン物質を対象とし、放射性廃棄物中の放射性核種について、溶液のpH、イオン強度、金属イオン濃度と錯生成との関係を

調べ、これまでに提案してきた相互作用を一般的に表すモデルを用いての適用可能範囲およびモデルの改良について検討した。さらに、本モデルを用いて地下水環境中の核種の溶存状態のシミュレーションを試みた。

5. 金属イオンの錯生成エンタルピーの熱量滴定法による決定

放射性廃棄物を処分する際、放射性核種がガラス固化体から溶出し、地下水を媒体として生態圏へ移行するプロセスにおいては放射性核種の溶解や地下水中に含まれる諸物質との種々の収着分配や錯生成が問題となる。これらの反応の機構を理解することは、廃棄物処分安全評価の高度化に資する。そこで、等温型熱量計による熱量滴定により、アクチノイドやその他の金属イオンと重要物質との錯生成における熱力学量（平衡定数、エンタルピー、エントロピー）を求め、反応の熱力学的理解を進めている。今年度は、本手法を核種と鉱物の相互作用に適用し、表面錯体形成反応の熱量の測定を進めている。

6. トリウム核燃料サイクルの開発

原子力エネルギーの利用において、ウランより資源量が豊富であり、かつ産出国が分散しているトリウムを将来的な核燃料資源として利用する燃料サイクルの構築が重要である。ここでは、フッ化物熔融塩プロセスに注目し、基礎的研究として、 ThO_2 とフッ素の反応挙動を明らかにして、無水 ThF_4 を合成し、 LiF-ThF_4 熔融塩系にさらにアルカリ土類フッ化物(MF_2 ; $\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}$)を加えた系や、 Ce を含む系についてXAFS(X線吸収微細構造)測定によりその局所構造を調べた。

7. 水素副生型イオウ固定プロセスの開発

イオウ需給サイクルにおけるエネルギー製造と環境保全のあり方を研究している。本年度は、排ガス中の二酸化硫黄を利用して、臭素を用いるブンゼン反応により水素と硫酸製造するプロセス(BSプロセス)について、特に、臭化水素を含む硫酸溶液からの臭化水素の分離について加圧型反応管を用いて蒸発実験を行い、分離特性に及ぼす温度や圧力等の影響について検討した。

8. レアメタルの素材プロセッシングに関する研究

レアメタルの中でも、供給不安抱える希土類について、供給資源の多様化を目指した資源戦略に基づいた鉱石処理プロセスの開発を進めている。本年度はレアメタルグリーンイノベーションプロジェクトにより、施設改修工事を行い、機器分析装置等を設置して施設の基盤整備を行った。

9. 福島原発事故に係る研究活動

福島第一原発事故に関して河川、土壌等の放射能測定環境汚染評価や、水田、果樹園等現地における除染試験を行い、環境修復への支援活動を行った。また、燃料デブリや高汚染水の処理に関する大学間の共同研究を推進するほか、原子力学会を通じて、汚染評価や除染に関する講演会や環境省環境除染プラザにおけるアドバイザー等の支援活動を行った。

10. 原子力人材育成プログラム開発

原子力分野における持続的な技術開発のために人材育成が不可欠である。特に核燃料サイクルにおける基礎化学技術に関して、国際的な人材育成プログラムを実施した。

【研究活動報告】

電子分子動力学研究分野 (2012. 1～2012. 12)

教 授 : 上田 潔
 助 教 : 奥西 みさき、福澤 宏宣
 産学官連携研究員 : 本村 幸治
 学振外国人特別研究員 : Mondal Subhendu
 外国人客員教授 : Lucchese Robert Ross
 大 学 院 生 : 木村 美紅 (M2)、伊藤雄太 (M1)、立花徹也 (M1)

本研究分野では孤立原子・分子・クラスターにおける電子分子ダイナミクスと制御に関する研究活動を行っている。2012 年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 強光子場中の分子のレーザー励起再散乱電子分光に関する研究

フェムト秒オーダーでの分子の構造変化を捉えるための新しい手法を構築することを目標として、我々は現在、高強度レーザー中の分子のイオン化により放出される電子とその電子を放出した分子イオンとの再衝突過程により散乱・放出された再散乱電子の放出角度分布を測定し、その散乱分布から分子構造を決定する手法—レーザー誘起再散乱光電子分光法—の開発を進めている。

本年度は昨年度に引き続き幾つかの簡単な多原子分子を対象に実験を行い、測定した再散乱電子の空間運動量分布から電子・分子イオン弾性衝突の微分散乱断面積を抽出し、それを理論計算と比較することを行った。 C_2H_4 分子[1.1]および C_2H_6 分子について、様々なレーザー強度で再散乱電子の2次元運動量分布を測定し、理論計算との比較を行った。また、従来の波長 800nm での測定に加え、パラメトリック増幅器(OPA)で変換した波長 1300nm での測定を行うことで、今までより高い衝突エネルギーでの測定を行うことが可能となった。また、 CO_2 分子において電子・ CO_2^+ イオンの衝突微分散乱断面積に2つの形状共鳴の干渉によるものと考えられる急激なくぼみが断面積の運動エネルギー依存性に存在することが理論計算から予想され、それを

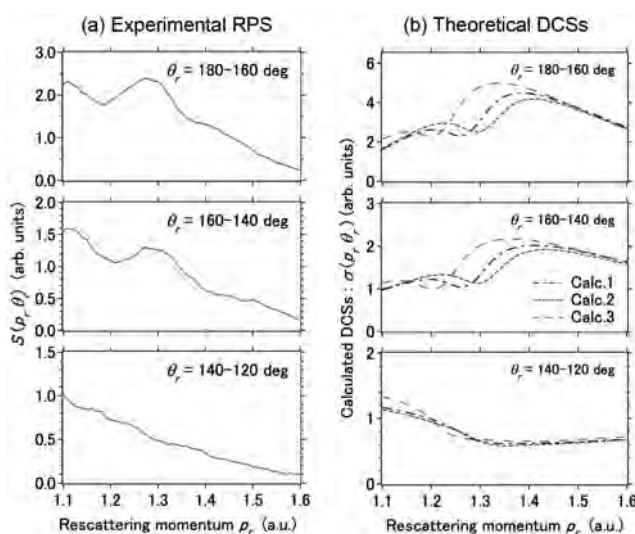


図1-1 (左図): CO_2 分子の再散乱電子スペクトルの衝突運動量依存性 (右図): 電子・ CO_2^+ イオン弾性衝突の理論散乱断面積 (3 種類の計算結果を同時に示している)

実験的に捉えることに成功した。図 1-1 は実験で測定した CO_2 分子の再散乱電子強度の後方散乱での衝突運動量(p_r)依存性とそれに対応する散乱断面積の理論計算の結果である。 $p_r=1.2$ a.u. 付近の Calc.3 の計算結果に現れる共鳴の干渉による断面積の減少がスペクトルも観測されることが判り、この計算が最も観測結果をよく説明していることが判る。本研究は電気通信大学と米国・テキサス A&M 大学との共同研究である。

[1.1] C. Wang, M. Okunishi, R. R. Lucchese, T. Morishita, O. I. Tolstikhin, L. B. Madsen, K. Shimada, D. Ding and K. Ueda, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 45 131001 (2012)

2. X線自由電子レーザーを原子・分子の多光子イオン化過程

X線領域のレーザーは、自由電子レーザーによってのみ得ることができ、現在 X線自由電子レーザー (XFEL) 施設は、アメリカの LCLS と日本の SACLA のみが存在している。本研究では理化学研究所播磨研究所に建設され、2012年3月にユーザー利用実験が開始されたばかりの SACLA を用いて、原子・分子の X線領域での多光子過程の研究を、SACLA 利用実験のために開発した多元分光装置を用いて行った。

標的を Ar 原子として集光した XFEL を照射すると、最大 10 価のイオンが検出された。このような多価イオンは X線 1 光子吸収では観測されていない。イオン収量の光強度依存性から 1 光子吸収の寄与と 2 光子吸収の寄与との比を見積もり、理論計算による予測と詳細に比較することによって光のフルエンスを決定した。標的を Xe 原子とすると X線吸収断面積の違いから、Ar 原子よりも多くの光子を吸収することが期待される。図 2-1 に Xe 原子に 5.5 keV の XFEL を照射して得られるイオンの飛行時間スペクトルを示す。最大 26 価までの多価原子イオンが観測された。このような多価イオンはやはり X線 1 光子吸収では観測されておらず、多光子過程により得られたと考えられる。理論計算との比較から、本実験では 5 光子過程により生成した多価イオンが観測されたことが分かった。

X線吸収断面積が大きい重元素を含む分子を標的とした場合、X線は局所的に吸収され、局在化された電荷が分子内で分配されクーロン爆発に至る。本研究では最も簡単な炭化水素分子であるメタン分子、および RNA 塩基であるウラシル分子のヨウ素置換体を標的として、多光子吸収からクーロン爆発にいたるダイナミクスの解明を目指した。図 2-2 にこれらの分子を標的とした際のイオン飛行時間スペクトルを示した。イオン検出時間と検出位置から 3 次元運動量を求め、運動量相関の解析を進めている。

本研究は、京都大学、広島大学、理化学研究所、高輝度光科学研究センター、ドイツ、フランス等との国際共同研究である。

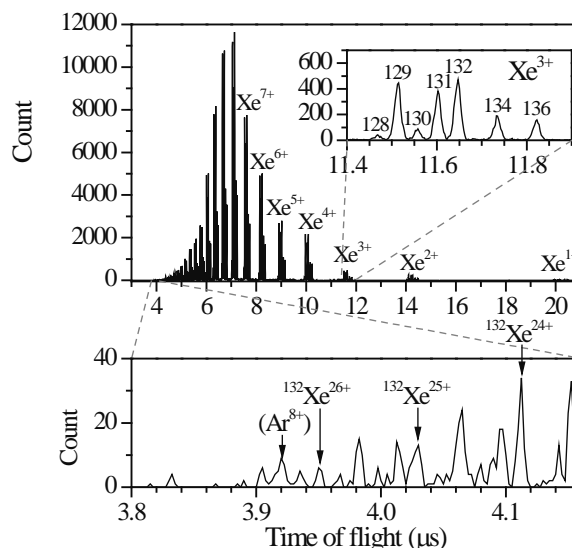


図 2-1: 5.5 keV の XFEL パルスを Xe 原子に照射して得られたイオン飛行時間スペクトル

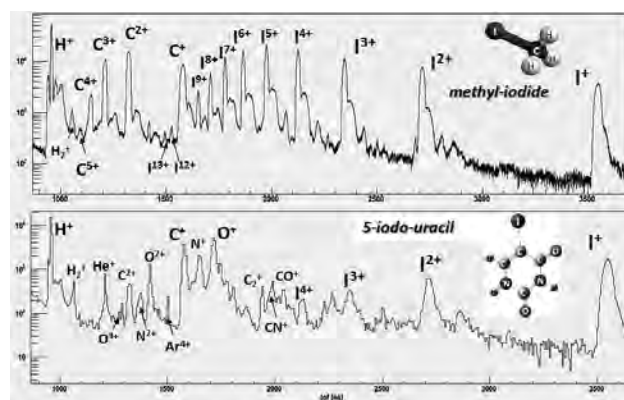


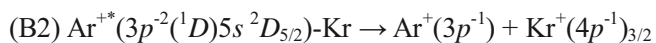
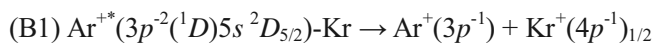
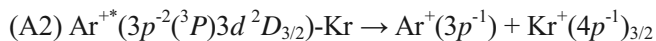
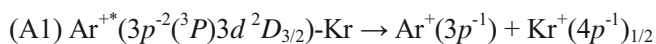
図 2-2: 5.5 keV の XFEL パルスをヨウ化メタン分子 (上) と 5-ヨウ化ウラシル分子 (下) に照射して得られたイオン飛行時間スペクトル

3. ArKrダイマーにおける Ar $2p \rightarrow 4s$, $3d$ 共鳴 Auger 過程に続く ICD 過程に関する研究

イオン化された励起原子において、原子内での脱励起がエネルギー的に不可能な場合でも、近接原子が電子を放出することで脱励起することがある。この過程を原子間クーロン脱励起 (ICD; Interatomic Coulombic Decay) 過程という[3-1]。昨年度の実験において我々は、Ar ダイマーの Ar $2p \rightarrow 3d$ 励起共鳴 Auger 過程に続いて起こる ICD 過程を観測し、この系においては ICD 過程が非常に高い割合で起こることを見出した[3-2]。本研究では、ArKr ダイマーを標的として Ar $2p \rightarrow 4s$ および $3d$ 共鳴励起に続いて起こる Auger 過程誘起の ICD 過程の観測を、電子・イオン 3 次元運動量同時計測法を用いて試みた。

本実験は SPring-8 の直線偏光軟 X 線 BL27SU で行われた。光子エネルギーは Ar $2p_{3/2}^{-1} 4s$ 遷移エネルギーである 244.4 eV と、 $2p_{3/2}^{-1} 3d$ 遷移エネルギーである 246.9 eV に設定した[3-3]。ArKr ダイマーは孔径 30 μm のピンホールを持つノズルに、Ar と Kr の混合比が約 13 : 2 の ArKr 混合ガスを常温で約 3 気圧かけることで生成した。実験装置は ArKr の超音速分子線と、2 次元検出器を備えた 2 台の飛行時間型運動量分光計から構成され、反応過程により放出される複数の電子・イオンを同時に計測する。検出器に到達した荷電粒子の位置と時間を計測することにより、それぞれの荷電粒子の 3 次元運動量を算出した。同時計測したイオン対の飛行時間相関より、ArKr ダイマーを識別した。

$4s$ 励起による実験結果を図 3-1 に示す。図 3-1(a) に生成された $\text{Ar}^+ \text{-Kr}^+$ イオン対の総運動エネルギー (KER; Kinetic Energy Release) 分布を示す。このエネルギーは主にクーロン爆発によって与えられるため、KER から爆発直前の核間距離を算出することができる。ピーク値 3.7 eV より求められる核間距離は 3.9 Å であった。中性の ArKr ダイマーの平衡核間距離は 3.9 Å なので、この反応が平衡核間距離近傍で起こったことがわかった。図 3-1(b) に、 $\text{Ar}^+ \text{-Kr}^+$ イオン対と同時に計測された電子の運動エネルギースペクトルを示す。図 3-1(c) に KER と電子エネルギーの相関図を示す。ICD 過程では ICD 電子の運動エネルギーと KER の和が一定となるため、ICD 過程はこの図において傾き -1 の線として現れる。したがって、図中のピーク A1 ~ B2 において、以下のような共鳴 Auger 終状態[3-4]からの寄与が大きい ICD 過程が起こったと考えられる。



本研究は高輝度光科学研究センターの萌芽的研究課題として採択され、産業技術総合研究所、高輝度光科学研究センター等との共同研究として遂行した。

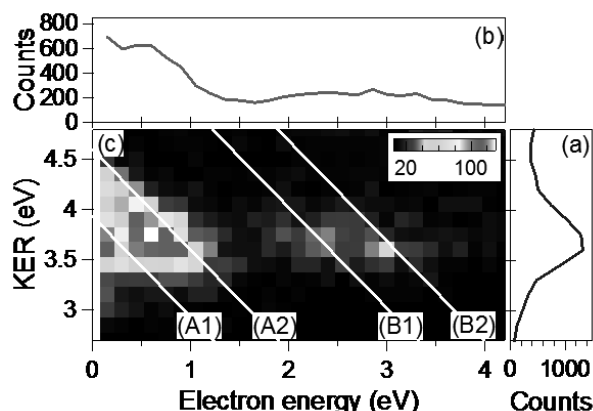


図 3-1. (a) $\text{Ar}^+ \text{-Kr}^+$ イオン対の KER 分布。(b) $\text{Ar}^+ \text{-Kr}^+$ イオン対と同時に計測された電子のエネルギー分布。(c) KER と電子エネルギーの相関図。

[3-1] L. S. Cederbaum et al., *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4778 (1997).

[3-2] M. Kimura et al., submitted.

[3-3] M. Kato et al., *J. Elec. Spectrosc. Relat. Phenom.* **160**, 39-48 (2007).

[3-4] J Mursu et. al. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 4387-4399(1996).

【研究活動報告】 量子電子科学研究分野 (2012. 1～2012. 12)

教 授:高橋 正彦

准 教 授:渡邊 昇

助 教:山崎 優一

技 術 職 員:嶋田 浩三

事務補佐員:鎌田 みのり(～2012.1), 菊池 智美(2012.2～)

大 学 院 生:大石 慶也, 葛西 裕治, 川瀬 裕也, 平山 司

学 部 学 生:江刺 祐太, 遠藤 康, 関 淳志, 中澤 博之

本研究分野は、物性の起源の解明を目指して、電子線非弾性散乱を利用した新しい計測法の開発とその多元物質科学への応用に関する研究を進めている。2012 年の研究活動は、以下のように概括される。

1. 極短パルス電子線を励起源とする新しい時間分解分光法の開発と単分子動的過程の解明

化学反応を実時間で観測したいという物理化学者全体の夢は、極短パルスレーザーの発展によって現実のものとなりつつある。これまで、超短パルス電子線の回折像による原子核配置の変化、振動分光法による官能基の振動数変化、吸収・発光分光などを通して、化学反応途中の系を追跡する試みがなされてきた。本研究分野は、化学反応は物質内電子の運動が先導して起こる核配置の変化であると定義づけ、物質内電子の運動の変化そのものを観測する手法を開発する[1.1]。

図 1 は、本研究で開発する装置の模式図である。これは、我々がこれまで長年に亘って培ってきた(e,2e)電子運動量分光計測技術の開発の実績[1.2]と超高速ポンプ・プローブ法とを高度に融合することにより、化学反応の電子レベルでの可視化を目指すものである。ポンプフェムト秒レーザーパルスとプローブピコ秒電子線パルスとの時間的同期をとる手法の開発の成果を踏まえ、現在、化学反応の可視化実験に向けて準備を進めている。

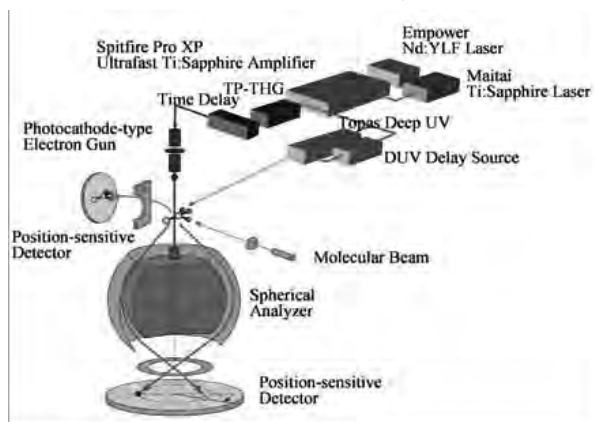


図 1. 時間分解反応顕微鏡の模式図

[1.1] M. Yamazaki *et al.*, *to be reported*.

[1.2] M. Yamazaki *et al.*, *Meas. Sci. Technol.* **22**, 075602 (2011).

2. 二重イオン化しきい値を超えた高エネルギー領域の(e,2e)電子運動量分光

大きな移行運動量条件下での電子衝撃イオン化、すなわち電子コンプトン散乱で起こる二重イオン化過程を利用すれば、物質内の電子相関を直接的にプローブすることが可能である。この目的に向けて、本研究では N_2 分子の電子構造研究を行った。電子相関を十分に取こんだ SAC-CI 計算との比較から、二重イオン化しきい値を超えた高エネルギー領域での mono pole 遷移強度の分布を議論した[2.1]。

[2.1] D. B. Jones, M. Yamazaki, N. Watanabe, and M. Takahashi, *Phys. Rev. A* **86**, 062707 (2012).

3. 分子軌道形状の精密マッピングによる反応性・機能性の解明

反応性を初めとする分子の性質の多くが、HOMO など特定の価電子軌道の形状で決まる。本研究分野は、そうした反応性・機能性の普遍的因子を解明することを目指して、単純分子の分子軌道の三次元的な形を運

動量空間において直接観察する手法を世界に先駆けて開発した[3.1]. さらに, 運動量空間波動関数が有する bond oscillation (BO), 即ち分子軌道を構成する原子軌道間の干渉効果を初めて捉えることに成功した[3.2]. 図 2 は, CF_4 分子の $1t_1$, $4t_2$, $1e$ 価電子軌道に対して得た実験結果と DFT 理論計算との比較である. 図は, BO が分子構造(原子核位置)と分子軌道の位相の情報を併せ持つことを明確に示している. こうした成果を自然科学の広範な分野で活用するため, 現在, エネルギー分解能の桁違いの改善を進めている. 具体的には, モノクロメーターを利用した単色電子銃やカーボンナノファイバーを利用した電界放出型電子銃を(e,2e)電子運動量分光装置に組み込むことにより, 機能性や薬理性を有する大きな分子の HOMO など電子軌道一つ一つの形状を精密マッピングする.

[3.1] M. Takahashi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 213202 (2005).

[3.2] N. Watanabe, X. J. Chen, and M. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 173201 (2012).

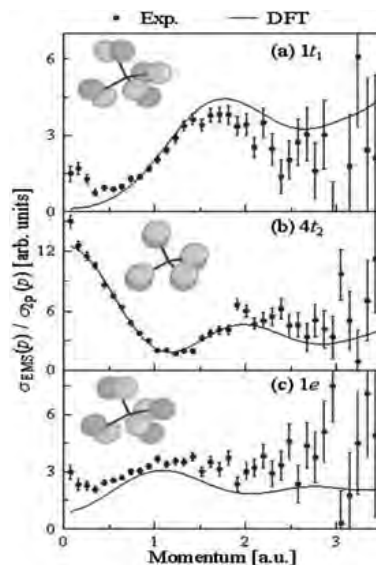


図 2. CF_4 の bond oscillation

4. 電子エネルギー損失分光による一般化振動子強度の研究

我々は, 電子エネルギー損失分光で得られる一般化振動子強度 (GOS) の移行運動量依存性から, 分子振動と電子運動の相関である振電相互作用を視覚的に捉えうることを示した[4.1]. この成果を踏まえて, 本研究では CO_2 分子における振電相互作用を調べた. CO_2 分子の $1\Delta_u$ と $1\Pi_g$ 状態への遷移は, それぞれ価電子励起とリユードベリ励起というキャラクターを有し, その違いを反映して GOS 分布の形状は互いに大きく異なることが予測される. しかし, 実験結果はこれに反し, 類似の分布を示した. 我々は, この結果が CO_2 分子の屈曲振動を介した $1\Delta_u$ と $1\Pi_g$ 状態間の相互作用によることを実験と理論の両面で明らかにした[4.2].

[4.1] N. Watanabe, D. Suzuki, and M. Takahashi, *J. Chem. Phys.* **134**, 234309 (2011).

[4.2] N. Watanabe *et al.*, *in preparation*.

5. 配向分子の電子エネルギー損失分光法の開発

我々は, 励起電子波動関数の 3 次元的形状をより鋭敏に探ること, および電子・分子衝突の立体ダイナミクスの研究を目的として, GOS 分布の分子軸を基準とした計測, すなわち, 配向分子の電子エネルギー損失分光 (EELS) の開発を進めている. 図 3 は, 開発した装置の模式図である. 直線分子を標的とした非弾性散乱電子と後続解離過程で生じる解離イオンとの同時計測により, 電子衝突時における分子の配向方向を特定した GOS を測定できる. N_2 分子の内殻電子励起を対象とした実験を行い, EELS 断面積が分子配向に依存して変化する様をとらえることに成功した[5.1].

[5.1] N. Watanabe *et al.*, *to be reported*.

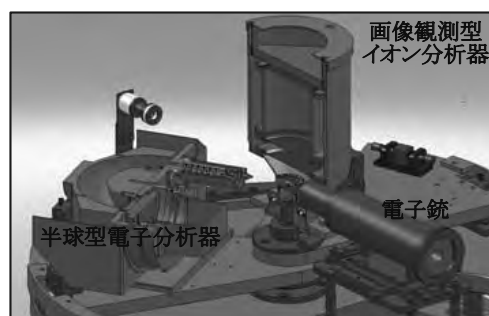


図 3. 解離イオン同時計測 EELS 装置の模式図

6. C^{6+} 多価イオンによる He 原子の衝突イオン化の研究

M. Schulz らにより報告された 100-MeV/amu の C^{6+} イオンによる He 原子の衝突イオン化の 4 次微分断面積データ [*Nature* **422**, 48 (2003)] を理解するため様々な理論計算がこれまで行われてきたが, すべからく実験との間に顕著な相違が残り, この問題は C^{6+} puzzle として当該分野で広く知られることとなった. これに対し, 本研究は, 相対論効果, 二次 Born 効果, および歪曲波効果のいずれも M. Schulz らの実験結果を再現しないが, 標的 He ガスビームの速度拡がり (16 K) を考慮すれば実験結果を定量的に再現できることを示した[6.1].

[6.1] K. A. Kouzakov, S. A. Zaytsev, Yu. V. Popov, and M. Takahashi, *Phys. Rev. A* **86**, 032710 (2012).

【研究活動報告】 量子ビーム計測研究分野 (2012. 4～2012. 12)

教 授：百生 敦

准 教 授：矢代 航

大 学 院 生：Margie P. Olbinado, 太田 崇士

研 究 員：Patrik Vagovic (2012.10～)

本研究分野では量子ビーム画像計測、特に位相計測に基づく高感度撮影技術について基礎および応用の両面において研究活動を行っている。2012 年の研究活動としては以下のように概括される。

1. X線位相イメージング法の開発とその応用研究

本研究は、X線の位相情報を活用し、従来のX線透視画像とは異なる原理による撮像法を開発し、特に弱吸収物体の高感度画像計測を可能ならしめることを目的としている。X線が物質を透過する際に、X線が減衰する効果とその位相がシフトする効果(すなわちX線の屈折)が生じる。位相シフトの相互作用断面積は、特に軽元素について、吸収の相互作用断面積(原子吸収係数)より約千倍大きい。軽元素を中心に構成される高分子材料や生体軟組織などは、X線に対して比較的透明であり、X線画像計測では不得意な対象とされてきたが、X線位相コントラストに頼れば、上記の理由により格段の感度改善が期待される。本研究分野では、いくつかの方式によるX線位相コントラスト生成技術を開発してきた。加えて、位相コントラスト画像に基づき物質による位相シフトの定量画像計測する方法も開発してきた。両者を併せてX線位相イメージングと呼んでいる。

現在は、特にX線透過格子を用いるX線 Talbot 干渉計およびX線 Talbot-Lau 干渉計の開発およびその応用に注力している。これは比較的簡便な構成でX線位相イメージングが実施できるためであり、非破壊検査装置や医用画像装置への応用が大いに期待されるからである。

本手法を周期運動する動的な物体へ応用するために、ストロボ X線位相イメージングへの取り組みを開始した。実験室X線源とチョッパを用いてパルス状X線を生成し、数msの時間分解能でのストロボ位相イメージングが可能となった。図1は 5rps で回転するポリマー球の撮影を行った結果である。

医用画像機器については、コニカミノルタエムジー(株)と共同で開発した装置を用いて、埼玉医科大学においてリウマチ診断を目的とした臨床試験が開始された。図2は百生教授の手を撮影した結果であり、矢印で示すように関節間の軟骨が描出できている。

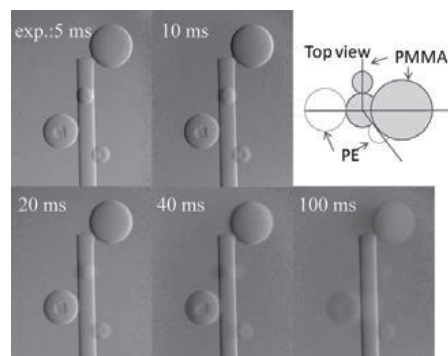


図1 ストロボX線位相イメージングによる回転試料の撮影結果。

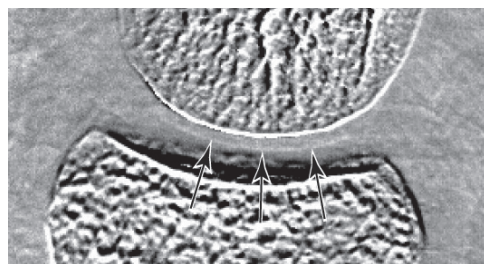


図2 X線位相イメージング装置による関節軟骨の撮影結果。

2. X線透過格子の開発と評価

上記のX線位相イメージングを可能とするためには、X線光学素子としてX線透過格子の開発が欠かせない。本研究分野ではX線リソグラフィと金メッキ法に基づく高アスペクト比X線透過格

子の開発を兵庫県立大学産業科学技術研究所と進めてきた。X線 Talbot(-Lau)干渉計は位相格子と振幅格子の組み合わせで構成される。位相格子として $\pi/2$ 型と π 型を採用する場合の違いにより生成される微分位相画像の画質に現れる影響を調べた結果が図3に示されている。実験室 X 線源の連続スペクトルを用いる前提において SNR を比較すると、 $\pi/2$ 位相格子を用いる構成が優れているという結論に至った。また、格子製作法改善による画質向上を評価・フィードバックし、振幅X線格子の高アスペクト比化が進捗した。

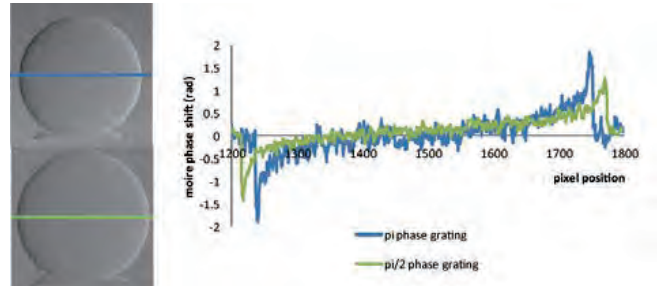


図3 X線 Talbot 干渉計に $\pi/2$ 格子あるいは π 格子を使う場合による画質の違い。

3. 位相敏感X線顕微鏡の開発

硬X線顕微鏡は不透明な比較的厚い物体の内部を高空間分解能で観察できるという他にはない特長を有している。そのため、工学、生物学、医学など広い分野で近年ますます期待が高まっている。最近のX線集光素子、あるいは結像素子の性能向上は目覚ましく、数十 nm の空間分解能はすでに多くの研究グループによって実現されている。しかしながら、吸収コントラストを利用する場合には、軽元素から構成されている弱吸収物体に対する感度が小さいことが問題である。そのため、物体によるX線の位相シフトを利用して感度を飛躍的に向上させる研究がこれまで盛んに行われてきた。

我々はこれまで、Talbot 効果を利用した高感度位相敏感X線顕微鏡の開発を行ってきた。本年は特に実験室のコンパクトなX線源で実現できる投影型X線顕微鏡の開発を進めた。図4(a)に本顕微鏡の光学系を示す。この光学系は、実験室微小フォーカスX線源、位相型回折格子(G1)、および画像検出器から構成されている。本手法では、Talbot 効果によって生じた G1 の自己像を画像検出器で直接解像する。これによって通常のX線 Talbot 干渉計よりもさらに高感度のX線イメージングが実現できる。実験は、マース東研X線検査(株)のX線源(TX-300)を用いて行った。G1としては $\pi/2$ 位相格子(厚さ1 μm のタンタル格子)を用いた。図4(b)および(c)に、Fourier 変換法という演算によって求めた伝播ベース位相コントラスト像と位相微分像を示す。本顕微鏡によって、将来的に数十 nm スケールの構造の高感度X線イメージングが実現できると期待している。

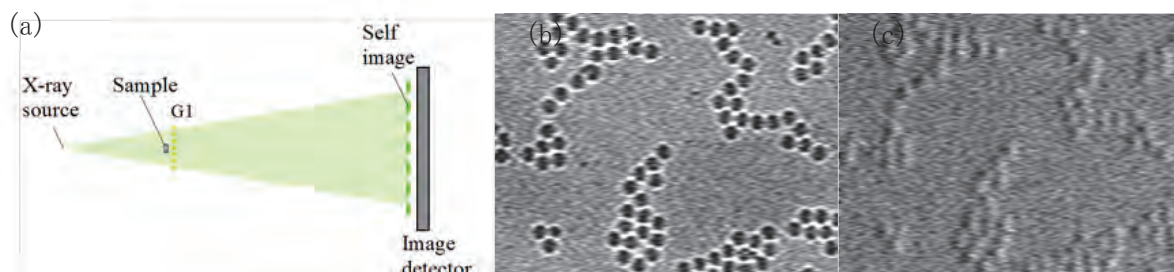


図4 実験室微小フォーカスX線源と一枚の位相型回折格子を組み合わせた Talbot 型位相敏感X線顕微鏡の実験配置(a)と Fourier 変換法によって得られた直径 6 μm ポリスチレン球の像((b)伝播ベース位相コントラスト像, (c)位相微分像)。

【研究活動報告】

構造材料物性研究分野 (2012.1 ~ 2012.12)

教 授：野田幸男

准 教 授：木村宏之

助 教：坂倉輝俊

博 士 課 程：石川喜久 (2012.3 卒業)

修 士 課 程：山崎健太 (2012.3 卒業), 藤山 聖 (2012.3 卒業), 萩谷 聡・古川圭作・山下淳史,
中野隆裕 (2012.4 進学)

学 部 生：佐藤春樹 (2012.4 より)

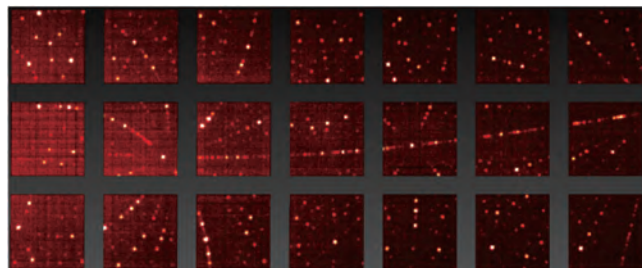
特 任 助 教：福永 守 (2012.3 まで)

外国人客員准教授 李彰熙 (2012.4 より)

本研究分野ではX線・中性子を使用して、物性の構造的起源(構造物性)についての研究活動を行っている。また、そのための計測技術や装置の開発も行っている。2012年の研究活動としては、以下のように概括される。

J-PARCの極端条件下単結晶解析装置 SENJU(千手)の立ち上げとテスト実験

J-PARCに極端条件下単結晶解析装置 SENJU(千手)の建設を提案し、野田研究室はこの装置の主要なメンバーになっている。建設終了間近に地震で壊れたが、2012年3月より再建を開始し、秋頃までにテストデータが取れるようになった。測定原理は中性子飛行時間法を使った一種のラウエ法である。右写真は測定されたある物質のパターンである。この装置の一つの売りは、実験室X線で測定した0.5mm角の単結晶で



も測定可能であることと、水素原子などの軽い原子がよく見えることである。装置立ち上げと測定はCROSS, JAEA及び全国の千手立ち上げグループと共に行った。微小単結晶テスト実験として、李彰熙客員准教授が結晶成長・球形への整形・実験室X線構造解析を行った0.6mmサイズの有機物標準試料タウリンで測定を行った。J-PARCは最終的には1MW運転であるが、現在はまだ200kW運転である。この状況でも、結晶軸を5方位、各30時間測定で構造解析に成功し、水素原子もきれいに見えた。低温、高磁場の条件も整いつつ有り、この装置は全国のユーザーに徐々に開放されつつある。

韓国原子力研究所原子炉 HANAROでの二次元湾曲大型中性子検出器システムの開発と応用

韓国原子力研究所原子炉 HANAROの李彰熙のグループと共同で二次元湾曲大型中性子検出器(C-2DPSD)の開発を行ってきた。最終的には専用ビームラインも確保できて、立ち上げも終了した。図に示したのは、左がC-2DPSDであり、右が4軸回折装置(4CD)である。4CDのアップグレードも指導して、現在では良いデータが取れるようになっている。このC-2DPSDの性能としては、2方向に110°、1方向に60°を一気に測定できる。テスト実験として、中性子非弾性散乱実験用の1cm角の大型単結晶の結晶評価と軸方位の決定を5時間程度で行えること、マ

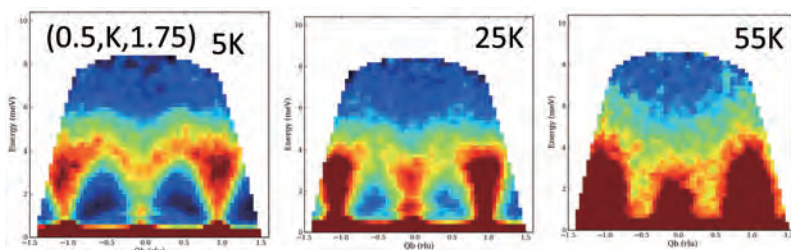


ルチフェロイック物質の混晶系での組成決定、有機物標準物質のタウリンの構造解析による水素原子位置の決定などを行い、非常に有効な検出器システムであることを示した。新しいサイエンスとして、巨大磁気抵抗を示す $^{154}\text{Sm}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{MnO}_3$ の結晶構造が報告されていたものとは正しくなく、複雑な構造になっていることも示した。多元研の工場に依頼して、真空チェンバーのプロトタイプを作成し、この装置に適した低バックグラウンド用低温装置

の開発を続けている．4CD の使用に関しても，マルチフェロイック物質 $^{153}\text{EuMn}_2\text{O}_5$ で実験を行い，低温で磁気伝搬ベクトルの変化がないのに電気分極が喪失する原因を磁気構造から解明した．さらに，同じ物質で，低温高压での磁気構造解析にも成功した．これらの装置は，韓国内のユーザーだけでなく，日本のユーザにも徐々に使用されだしている．

J-PARC の非弾性散乱測定装置「四季」を用いた YMn_2O_5 のマグノンの測定

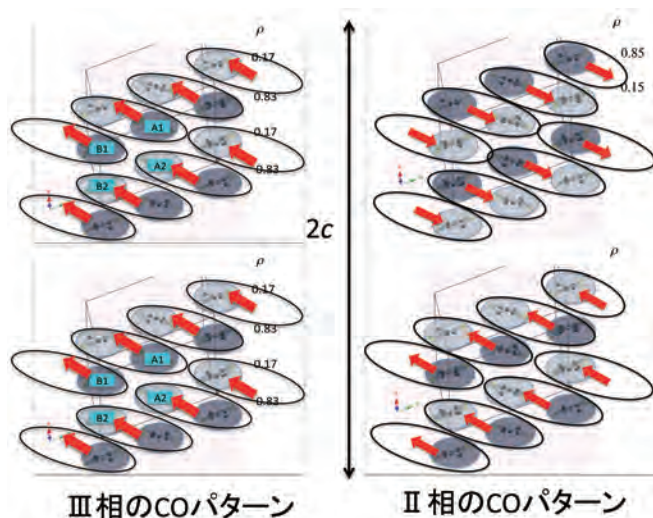
磁気誘起の強誘電体物質では，光の電場が電気分極を介してマグノンと相互作用する．このことより，エレクトロマグノンという言葉が使われているが，基本的には，Optical-character magnon というべきであろう．相互作用として考えられるのは， $E(q=0, \quad) \cdot d \times S(q, \quad)$



$\quad) \times S(-q, \quad)$ のようなものであろう．マグノンの分散関係の情報が必須であるが測定はほとんどされていない．今回， YMn_2O_5 の大型単結晶を大量に作成し，HANARO の C-2DPSD と 4CD で評価と結晶アSEMBルを行い，2.5 cc の体積の試料を用意した．マグノンノ測定は J-PARC の「四季」を用いた．この装置では逆格子の三次元方向とエネルギー方向の四次元方向のデータを集めることが出来る．図に示したのは，得られた大量のデータから $(1/2, 0, 7/4)$ まわりでの Q_y 方向とエネルギー空間の強度分布を切り出したものであり，マグノンの Q_y 方向の分散関係 (q_y) の温度変化を表している．右から常磁性-常誘電相，磁気整合-強誘電相，磁気不整合-弱強誘電相である．磁気モーメント間の相互作用パラメータが実験的に得られ，多数の相互作用の競合に由来している複雑な磁気的性質と強誘電性発現機構の解明につながると期待できる．

有機導体 $\alpha'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{IBr}_2$ における電荷秩序型強誘電相転移と秩序パターン

準二次元有機導体である $\alpha'-(\text{BEDT-TTF})_2\text{IBr}_2$ [BEDT-TTF: bis(ethylenedithio-tetrathiafulvalene)] は室温で P-1 という低対称な構造にもかかわらず，200 K 以下で電荷秩序化が起こる II 相へ，160 K 以下で反転対称性が破れる III 相へ，30 K 以下で非磁性となる IV 相へ逐次相転移すると報告されている．この物質の相転移に伴う電荷秩序パターン変化をつくばの Photon Factory 放射光を使用して研究した．実験から得られ II 相と III 相の電荷秩序パターンを図に示す．電荷量から想定される電気分極も矢印として図示されている．II 相は c 軸方向の反強誘電体的特徴を示しており，III 相は強誘電体的特徴を示している．分子の変位に関しては熱収縮による変位以外は全く見られず，電荷秩序に伴う分子内結合距離の変化だけが起こっていた．この特徴は，電子強誘電体の可能性を示している．IV 相に関しても，c 軸方向に 2 倍となる超格子反射を今回新たに発見したが，低温での精密構造解析の困難さからまだ詳細は不明である． 0.1 mm^3 程度の単結晶が育成できれば，J-PARC の千手での測定の道が開けるので，今後の発展を期待している．



【研究活動報告】 分光化学研究分野 (2012.1~2012.12)

教 授：山内 清語

准 教 授：大庭 裕範

助 教：松岡 秀人

大学院生：石崎 隆敏, 板橋 徹哉

本研究分野では、“複合系のスピン化学”を主題にして、電子スピン共鳴 (ESR) とけい・りん光、可視・紫外吸収などを用いて研究活動を行っている。今年の研究成果は、以下の通りである。

1. 時間分解RSRによる励起状態の研究

励起三重項の電子状態、電子構造とダイナミクスの研究は、長年の研究テーマであるが、本年はロジウム金属錯体とメビウス分子を対象とした研究を行った。

1. 液晶E-7または凍結溶液中のガリウム(Ga)および様々なロジウム(Rh)コロール錯体(Cors)の最低励起三重項状態を時間分解ESR法によって研究した。三重項副準位のエネルギーは液晶中での分子配向や凍結溶液中でのmagnetophotoselection法により実験的に決定した。副準位の同定は軸配子効果の量子化学計算によって行った。三重項副準位の同定をもとに、励起三重項状態の性質を決める重要な高い励起状態およびスピン軌道相互作用の寄与の大きさを、異方的なESRパラメータ(ゼロ磁場分裂定数、 g 値、ポピュレーションレート)によって定量的に明らかにした。これはイスラエルのグロス教授、および大阪市立大学の工位教授との共同研究である。
2. 励起状態にある分子の磁気的な制御は様々な応用に期待がもたれている。我々は、多色性のドナー・アクセプター系中で室温のりん光が弱い磁場 ($< 1\text{T}$) によって変調されうことを初めて示した。対象としたドナー・アクセプター系は、Pt porphyrin (PtP) と Rosamine B 色素から構成されており、室温で可視の強い吸収とりん光を示すが、生成する光誘起ラジカルペアに対してスピンドイナミクス(一重項ラジカル対の再結合チャンネル)を変調することでりん光の変調が観測されたと結論付けた。この研究は、ペンシルバニア大のVinogradov教授との共同研究である。

2. スイッチングが可能な分子磁性の光誘起スピンドイナミクスの高周波時間分解ESR研究

スイッチングが可能な分子性化合物はナノテクノロジーの様々な応用の可能性が精力的に研究されている。本研究で対象とした分子磁性体 $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{LR}$ は安定なニトロキシドラジカルと交換相互作用を有する銅錯体にもとづいた新しいタイプの光スイッチング材料である。本研究では、 $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{LR}$ の光誘起スピン状態スイッチングと緩和を高周波時間分解ESR法によってナノ秒領域で初めて研究した。低温領域 ($T = 5\text{--}21\text{K}$) で励起スピン状態のキネティクスを解析し、100nsよりも速い時間領域で光誘起スピン状態が形成されていることを見出した。また、観測された励起状態の緩和はナノ秒領域でexponentialの減衰を示し、減衰時間は温度に直線的に依存した。それらのスピンドイナミクスプロセスのメカニズムを提案した。この研究はロシアのBagryanskayaとの共同研究である。

3. KuバンドパルスESRの開発と二量子コヒーレンス距離測定による分子構造の解析

タンパクの適当な部位2箇所にスピンラベルを施し、2量子コヒーレンス(DQC:double quantum coherence)法を用いてラベル間の距離を測定し、ナノメートルスケールの構造を決定する手法の開発と応用を行っている。

1. 阪大・荒田研、徳島文理大・植木講師との共同研究として、ヒト心筋由来の筋収縮制御タンパク、トロポニ

ンTnの構造研究を行っている。Ca²⁺センサーを含むサブユニット複合体について、Ca²⁺結合によるヘリックス位置の変化を検討してきた。今回特にCa²⁺センサー部位近傍の構造変化について、DQC距離測定を行った。その結果、cwESRから予想される構造変化について、ヘリックスの動きを決定できた。

2. 当研究所高橋(聡)研との共同研究として、プロテインAのBDメインについて、タンパクのフォールディング機構の一環として、変性過程の構造の研究を行っている。本年はスピラベルの運動性とタンパク構造の相関を検討するために、高周波ESR (Wバンド、95GHz) ESR測定を行い、Xバンドと比べて、大きな線形の変化がありうる可能性を見出した。今後、タンパクがフォールディングを失う過程における運動性の変化を、高周波ESRを用いて検討していく。
3. Bonn大のSchiemann教授との共同研究で、新規なスピラベル剤として、Bistriylラジカルの検討をDQCを用いて行った。Rigidな構造を持つモデル系を用いて、1.8および4.5 nmのラジカル間距離の測定に成功した。

4. 皮膚のESRイメージング装置の開発

皮膚の機能の研究や状態の診断にスピラベルのESRが有用である。皮膚は階層的な構造を持つ組織なので、通常のESRの測定だけでなく、ミクロンからミリメートルオーダーのイメージング法ができれば、詳細な知見を得ることができる。弘前大の中川研と共同で、皮膚のESRイメージング装置の開発を行っている。今年度は、昨年度に引き続き、イメージング用共振器の性能の解析を行い、さらにイメージングデータを解析するソフトウェアの検討を行った。

5. 光合成における水分解-酸素発生機構の多周波パルスESR研究

光合成の水分解-酸素発生を担う光化学系IIの超高分解結晶構造解析が、共同研究者である岡山大の沈教授らによって報告され、光合成研究が大きく進展した。しかし、酸素発生過程の反応機構の詳細は未解明のままである。本研究では、酸素発生中心Mnクラスターに注目し、沈教授が好熱性らん藻*Thermosynechococcus vulcanus*から単離・精製した単結晶および溶液試料を用いて、多周波パルスESR実験を行った。酸素発生中心Mnクラスターは5つの中間酸化状態をとることで、水分解-酸素発生において触媒的な機能を果たす。本研究では特にS₂状態と呼ばれる酸化状態に注目した。そのESRスペクトルの観測および解析から、g値およびスピン格子緩和時間を決定した。その理論的考察から、いまだ明らかとなっていないS₂状態の構造を考察した。また、天然のMnクラスターは補酵素としてCaを有するが、それをSrに置換することで酸素発生能が半減することが知られている。本研究ではSr置換体に対しても同様の実験を行うことで、S₂状態にあるSr置換Mnクラスターの構造について定性的な解析を行った。また、酸素発生能の置換効果についても構造から議論した。

6. 有機薄膜太陽電池の高周波ESR研究

近年、薄膜デバイスに関する多くの研究がなされている。とりわけ、高分子とフラレーンのバルクヘテロ結合系からなる太陽電池は光電変換効率の向上に際し大きな進展をもたらし、多くの注目を集めている。電子供与および受容体を含むバルクヘテロ結合型薄膜の活性層における微視的構造は、太陽電池の性能を決める重要な要素のひとつである。本研究ではバルクヘテロ結合型薄膜内の電子・分子構造を明らかにするために、高感度かつ高分解能という特性を有する高周波EPRを応用した。ポリチオフェン(P3HT, poly(3-hexylthiophene))とフラレーン誘導体(PCBM, [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester)の混合溶液を用いて、PETフィルム上にディップコート法で有機薄膜を作製した。これを120℃で0~60分間アニールした後ヨウ素蒸気に曝して、P3HT上に生成したカチオンラジカルのESR測定を行った。また、ITO基板上に同様の条件で有機薄膜を作成し、その上にAl電極を真空蒸着することで作成した太陽電池に対して性能評価を行った。その結果、アニールによる分子配向の変化と光電流の増大に一定の相関が見られた。

【研究活動報告】 ナノ界面化学研究分野 (2012. 1～2012. 12)

教 授：栗原 和枝

准 教 授：田邊 匡生

講 師：水上 雅史

助 教：粕谷 素洋

博士研究員：猪俣 敬娥，藤井 翔，武智 英明，任 懷銀，

Rastko Joksimovic

技術職員(兼)：日野 正也

大 学 院 生：梶原 剛史，中野 真也，藤原 瞳，今川 圭介，

川島 雅貴，走川 司

学 部 学 生：酒井 明日香，富田 和仁

本研究分野では、2つの表面間に働く相互作用力を表面間の距離を変えて直接測定する表面力測定、本研究分野にて開発した液体薄膜のナノオロジー・トライボロジーを高感度で評価可能なナノ共振ずり測定法、界面選択分光法などを中心手段とし表面や界面の分子レベルでの構造、ならびに表面および分子間の相互作用を具体的に解明する新しい物性研究分野を開拓している。また、表面力・共振ずり測定と蛍光寿命、あるいはX線回折の測定を組み合わせた新規ナノ界面評価法、電気化学表面力装置など、ナノ界面評価の開発を進め、これらを用いて界面の分子レベルの評価を行うとともに、得られた知見を利用した新規ナノ材料設計法を展開している。2012年の主な研究活動としては、以下のように概括される。

1. 機能材料評価のための表面力・共振ずり測定法の展開

(1) 表面力測定のための基板拡大：スパッタリング・ALDによる表面調製法の確立

当研究室で開発した反射型光学干渉法により距離決定するツインパス型表面力測定装置では、不透明な基板や液体の評価が可能で、この特長を生かすため種々の平滑基板の調製法を開発している。本年はスパッタ成膜法の条件検討により、雲母表面に最大高低差 (PV) 1～2 nm ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 中) のシリカ膜、鉄膜、アルミニウム膜、DLC (diamond-like carbon) 膜の調製が可能となった。また、原子層堆積装置 (ALD)を用い、雲母表面に PV 1.4 nm 程度の Al_2O_3 膜の調製が可能となった。

(2) 共振カーブ解析の高度化・標準化

共振ずり測定法のトライボロジー研究への有効活用のため、物理モデル解析から得られるパラメータを用いて、摩擦力、およびせん断速度やせん断率の測定条件を決定する標準的な手順を提案した。

2. 表面力・共振ずり測定と他の物性の複合評価の開発

表面力・共振ずり測定との複合評価法として下記の手法の開発し、限定空間中の局所環境(粘性, pH)の評価、液体構造の直接評価、電極界面の評価を進めている。

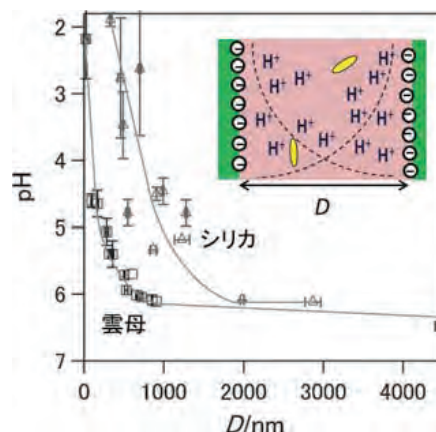


図1 固体表面間の水の pH の表面間距離依存性。

(1) 蛍光-共振ずり複合測定

昨年までのpHプローブを用いたシリカ表面間の水の局所pH評価につづき、本年は雲母表面間、およびアルミニウム表面間の局所pH評価を行った。負に帯電した雲母表面間およびシリカ表面間では、表面間距離減少に伴いpHが低下したが(図1)、正に帯電したアルミニウム基板ではpHが増加した。また、表面力曲線から決定した表面電荷密度から距離に対するpH変化を見積もると、雲母基板の場合にpHプローブによる測定値と概ね一致したことから、対イオンとして H^+ が電気二重層に分布することでpHが低下することが定量的に確かめられた。

(2) 液体ナノ薄膜のX線回折法の確立(図2)

昨年までに、厚み約2 nm(平均面圧0.31 MPa)のスメチック液晶8CB(4-cyano-4'-octyl biphenyl)のX線回折測定を達成し、8CBの流動配向構造の緩和過程を観測していた。本年は、8CBの構造の圧力依存性を調べ、高圧力(0.38 MPa)では配向が4時間以上維持し、低圧力(0.26 MPa)では6分以内に緩和することを明らかにした。

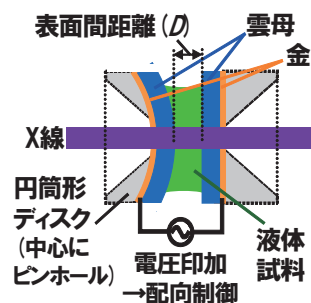


図2 液体薄膜のX線回折測定の試料部模式図。

(3) 電気化学表面力装置(EC-SFA)

フェロセン修飾金電極表面の酸化還元反応について、酸化状態のフェロセンの対イオン解離度が、過塩素酸イオン < 硝酸イオン ≤ 硫酸イオンの順となることを定量的に示した。

また、金電極((111)面)と負電荷をもつ雲母間の表面力を塩水溶液中で電位を制御して測定し、イオン吸着の違いを評価した。電極電位を増大させると、過塩素酸イオンの場合には電気二重層斥力の消失と接着力増大が観測されたが、硫酸イオンの場合には斥力は消失せず接着力はほぼ一定であった。過塩素酸イオンは非吸着性であるため電極電位の増加の伴い電荷反転が起こるが、硫酸イオンは電極電位増加に伴い表面に吸着するため電荷反転が起こらないためと考えられる。

3. 機能界面の液体構造の解明

表面力・共振ずり測定法と和周波発生(SFG)振動分光法により、実用に重要な機能界面の評価を行っている。本年は、SiC, SiN, DLC-Si等のシリカを含む低摩擦材料のモデル系であるシリカ表面間の水の潤滑特性を評価した。滑りのないシリカ表面接触状態のピークに対するピーク強度比の負荷依存性を調べると(図3)、水蒸気プラズマ処理でシラノール基密度を増加させた場合に、未処理に比べて強度比が低く抑えられた。これは、シラノール基密度の高いシリカ表面間の水がより高い潤滑性をもつことを示している。SFG振動分光法からは、水蒸気プラズマ処理シリカ-水界面で氷様構造が観測され、この構造が高い潤滑性に寄与すると考えられる。

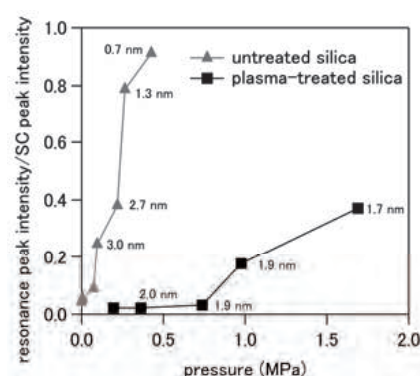


図3 シリカ表面間の水の共振ピーク強度の表面間距離依存性。

4. 生体分子間相互作用の直接測定に関する研究

タンパク質のリン酸化反応が重要な生体反応を制御していることはよく知られている。枯草菌が孢子形成時に機能するホスホリレーシグナル伝達系は、ATPにより自己リン酸化したKinA(KinA-P)が、リン酸基をSpo0F以下シグナル伝達タンパク質へ次々と受け渡し、孢子形成遺伝子群の発現誘導を行うプロセスである。当研究室では、この反応の素過程の解明のため、コロイドプローブ原子間力顕微鏡(AFM)法を用いた相互作用力の直接測定による研究を行っている。本年はATPによるリン酸化に着目して、KinA-Spo0F間相互作用の直接測定を行い、KinA-Spo0F間の接着力は、ATP添加により増大するが、ATPanalog添加では増大しないことを明らかにした。ATP添加ではKinAがリン酸化状態(KinA-P)に変化し、Spo0Fと特異的に相互作用し、ATPanalogではKinAは自己リン酸化しないため、Spo0Fと相互作用しなかったと考えられる。

【研究活動報告】 表面物理プロセス研究分野 (2012.1～2012.12)

教授：高桑 雄二

准教授：虻川 匡司

助教：小川 修一

技術職員(兼)：後藤 忠彦

技術補佐員：阿部 郁南子

大学院生：佐藤 元伸, 尾白 佳大, 唐 佳芸, 楊 猛, 川西 浩太,

阿加 賽見, 神崎 慎二, 渡辺 大輝, JEŠKO Radek

学部学生：栗山 岬, 西本 究, 林 広幸, 向島 健太, 川田 麻由梨,

加藤 丈晴, 小谷川 裕貴, 渡邊 彩香

本研究分野では、表面物理プロセスについて研究活動を行っている。2012年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 熱酸化プロセスによる極薄シリコン酸化膜形成の物理的描像に関する研究

次世代半導体デバイスにおいてゲート絶縁膜として構造欠陥の少ない1 nm程度の極薄酸化膜が必要とされているために、本研究ではSi熱酸化プロセスにおける極薄酸化膜形成機構の解明を目的として、酸化膜成長と構造欠陥発生を統合的に説明できる反応モデルの構築を進めている。このモデルでは酸化誘起歪みに伴う界面での点欠陥発生(放出Si原子+空孔)が、 SiO_2/Si 界面での酸素分子の解離吸着サイトとして重要な役割を担っている。

本年度はSi(111)7×7表面酸化過程を希ガス共鳴線と放射光を用いたリアルタイム光電子分光と理論計算により、初期酸化速度の温度と酸素圧力への依存を調べた。基板温度を室温から600℃間で上げると、Si(001)表面での初期飽和吸着酸素量が緩やかな増加にとどまっているのに比べてSi(111)表面では約3倍も増加した。これはSi(111)の表面Si原子バックボンド位置まで酸素原子が容易に侵入し易いこと、そして準安定吸着酸素分子の拡散が顕著なために集合して酸化するためであることが明らかとなった。また、初期酸化膜成長速度はSi(001)ではほぼ酸素圧力に比例するが、Si(111)では酸素圧力上昇により急速に減速することを見いだした。表面感度を変えた光電子分光観察から、サブサーフェスへの酸素拡散は減少するものの、表面近傍では吸着酸素量が増加していることを見いだした。その理由として強い酸素圧力依存を示す酸化状態の同定と酸素吸着配位の吸着エネルギーの理論計算から、tri-ins×2やtri-ins×3の酸素吸着配位が安定であり、高い酸素圧力ではこれらが多く生成し易いために、酸素拡散が緩やかに進むためであることを明らかにした。このように基板表面の面方位により温度と酸素圧力への依存が異なるのは、Si(001)2×1とSi(111)7×7では表面Si原子バックボンドへの酸素侵入による格子歪みが後者では小さいため、より多くの酸素原子をもつ吸着配位が可能なためと考えられる。今後、このような表面酸化過程における歪み蓄積が SiO_2/Si 界面酸化反応にどのような影響を与えるかを解明する予定である。

2. 光電子制御プラズマCVDプロセスを用いたナノ炭素薄膜合成に関する研究

集積回路の多層配線として用いられている銅は、配線の微細化にともない電気抵抗の増大、エレクトロマイグレーションに起因する信頼性の低下などの問題を抱え、22 nm以降のLSIでは銅に代わる材料・プロセス開発が必要とされている。本研究では、グラフェンが銅と同等もしくは低い電気抵抗をもつだけでなく、高い電流密度耐性・熱伝導率・弾性率をもつため、LSI配線材料として多層グラフェン配線の実現に向けて、光電子制御プラズマCVD法による低温形成プロセスを開発した。また、3次元集積LSIにおいては発生した熱を速やかに廃熱できる材料としてダイヤモンド薄膜の低温CVD合成の開発を進めた。その一部は最先端研究開発支援プログラム(FIRST)の受託研究として行なわれた。

本年度は、 SiO_2 表面に金属触媒なしで多層グラフェンのCVD成長過程を硬X線光電子分光、偏光依存X線吸収分光、赤外吸収分光、ラマン分光、電気抵抗率測定で調べ、初期に見られる SiO_2 表面に平行に配向した多層グラフェンと、ある臨界膜厚以降で現れるネットワーク・ナノグラフィットの成長様式の変化に対する表面反応モデルを提案した。このモデルではグラフェン粒径の成長限界にエッジ吸着水素が関係していること、グラフェン粒間に介在するアモルファス炭素が電気抵抗率を大きくしていることを示した。また、 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板にCVD成長させた高品質グラフェンの加熱処理過程について高輝度放射光を用いたリアルタイム光電子分光で調べ（産業技術総合研究所との共同研究）、炭素吸着状態および界面構造の変化を明らかにした。グラフェン・チャンネルFETゲートスタック用DLC膜の合成プロセスの開発（東北大学・電気通信研究所との共同研究）では、光電子制御プラズマCVDを用いてDLC膜への不純物混入によるグラフェン・チャンネルへのリモートドーピング技術の開発を進めただけでなく、レジスト膜へのDLC成膜の検討も行い、デバイス製作に向けた基盤技術を開発した。

3. 大口径光電子制御イオン源を用いた基板表面処理に関する研究

半導体デバイスや発光・受光素子そして高周波トランジスタなどのアセンブリにおいてチップへの熱負荷によるダメージを避け、さらには動作時にける発熱を効率良く取り除くために、接着剤を用いない表面活性化常温接合に着目し、そのための表面清浄化／表面平坦化の基板表面処理プロセスの開発を行なった。照射イオンの運動エネルギーを評価するためにラングミュア・プローブによるプラズマ電位計測法を開発し、 Cu 表面での平坦化処理効果と Ar^+ イオンの運動エネルギーの関係を明らかにした。また、プラズマ処理中に基板表面と相互作用するイオン種の質量と運動エネルギーを直接観察するために、差動排気付きイオン評価装置の開発も行なった。

4. 超高速現象を観測するための電子回折法の開発

物質に光や熱を加えることによって、物質の構造相転移を誘起することができる。このような相転移は、すでにDVD-RAMなどに応用されているが、最近では電力消費の少ない相変化メモリーへの応用が注目されている。相変化材料の評価のためには、材料の結晶構造や原子配列の時間変化（ダイナミクス）を観測することが重要であるため、ナノ秒、ピコ秒の時間分解能を持つ新しい電子回折法を開発を進めている。開発している新しい手法は、光学的な高速現象を観測するためのストリークカメラと電子回折法を融合したものであり、これまでの短パルスプローブを使用する時間分解構造解析法とは異なった原理に基づいている。装置の基本部分は完成していたが、蛍光剤によるスクリーンの帯電、浮遊電子や二次電子など、計測していない時間に紛れ込む電子による背景電子強度が高いために、掃引時間が早く短くなると回折スポット強度が背景に埋もれてしまい観測できないという問題があった。そのため時間分解能も 1μ 秒程度しか得られていなかった。本年度は、これらの問題点を一つ一つ解決することによってこれまでの $1/500$ の掃引時間でもスポット強度変化が観測できるようになった。また、時間分解能もこれまでの $1/1000$ の 1ns 秒に改善された。今後、レーザーの性能や装置の性能をさらに向上させる事でピコ秒以下の分解能を実現し、相変化物質のダイナミクスの観測を目指す。

5. 表面原子配列を直接的に観測する新しい電子回折法に関する研究

既存の表面構造解析法の測定装置、測定方法、解析手法、原理を見直すことにより、これまで複雑で解析が困難であった表面構造を、簡単にしかも直接的に観測できるような新しい表面構造解析法を開発を行っている。これまでに、結晶中の原子の振動相関に着目した振動相関熱散漫散乱法、多数の回折スポットの強度を平均化する方法（CMTA-低速電子回折法）、ワイゼンカメラベルグカメラを応用したワイゼンベルグ反射高速電子回折法を開発した。現在は、構造と表面原子が持つ磁性のスピンの配列を調べて表面の磁性を研究するためのスピン偏極電子回折法を開発を行っている。本年は、電子のスピン検出に用いられるターゲット表面 $\text{Fe}(001)\text{-O-p}(1\times 1)$ を酸化マグネシウム基板上に作成し、ワイゼンベルグ反射高速電子回折法でその表面構造を決定した。また、長年にわたって表面科学者を悩ませてきた $\text{Si}(111)5\times 2\text{-Au}$ 表面の構造をワイゼンベルグ反射高速電子回折法によって解析し、その複雑な表面構造を世界に先駆けて解明した。

【研究活動報告】 量子光エレクトロニクス研究分野 (2012.1～2012.12)

教 授：秩父 重英

助 教：古澤 健太郎(2012.3～), 羽豆 耕治, 石川 陽一(研究特任)

技術補佐員：伊藤 景子, 大友 友美

大学院生：小山 雅史

学部学生：丹野 博之(2012.4～), 山岸 正裕(2012.4～)

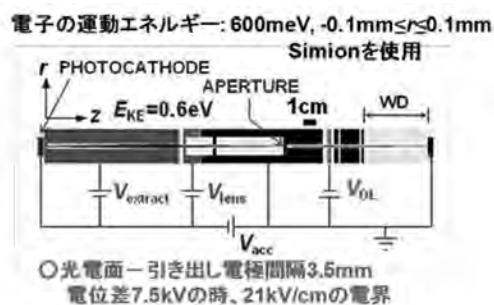
本研究分野は、窒化ガリウムや酸化亜鉛をはじめとするワイドバンドギャップ窒化物・酸化物半導体の、バルク単結晶や量子ナノ構造のエピタキシャル形成と、フェムト秒パルス光およびフェムト秒パルス電子線を用いた時間空間分解スペクトロスコーピーによる局所ダイナミクスの理解に関する研究を行っている。2012 年の研究活動は、以下のように概括される。

1. 時間空間同時分解カソードルミネッセンス装置の開発と HVPE 成長自立 GaN 基板の評価

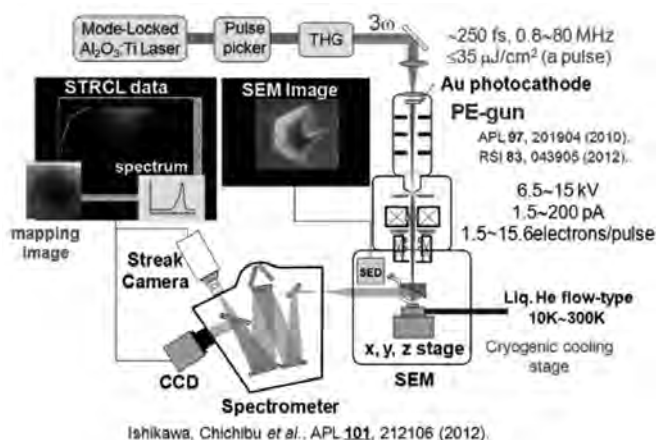
化合物半導体の発光特性をサブマイクロメートルスケールの空間分解能で可視化することは、構成元素や不純物の不均一取り込みに起因する混晶組成の不均一性やキャリア密度分布を定量化したり、転位など欠陥構造の発生メカニズムを解明する上で重要である。局所励起手段として、可視光波長域では走査型近接場光学顕微鏡 (SNOM) が広く用いられて来たが、禁制帯幅波長が深紫外線波長域である AlN 等のワイドバンドギャップ半導体においては電子線励起が有利となる。

当分野では、図 1(a) に示すフェムト秒レーザ励起裏面入射型光電子銃 (PE-gun) を開発し、次にそれを走査型電子顕微鏡 (SEM) に組み込んだ、図 1(b) に示す時間空間同時分解カソードルミネッセンス (STRCL) 計測装置を構成した。図 1(a) において、左端のフォトカソードは更に左側からフェムト秒レーザ光を裏面入射して励起される。発生した光電子は、引き出し、レンズバイアスの後アパーチャを通し、対物レンズにて図 1(b) に示す SEM 鏡筒の電子線源位置に絞られ導かれる。

図 1(b) に示す STRCL 装置を用い、ハイドライド気相エピタキシャル (HVPE) 法により成長された自立 GaN 基板の欠陥ドメイン近傍の評



(a)

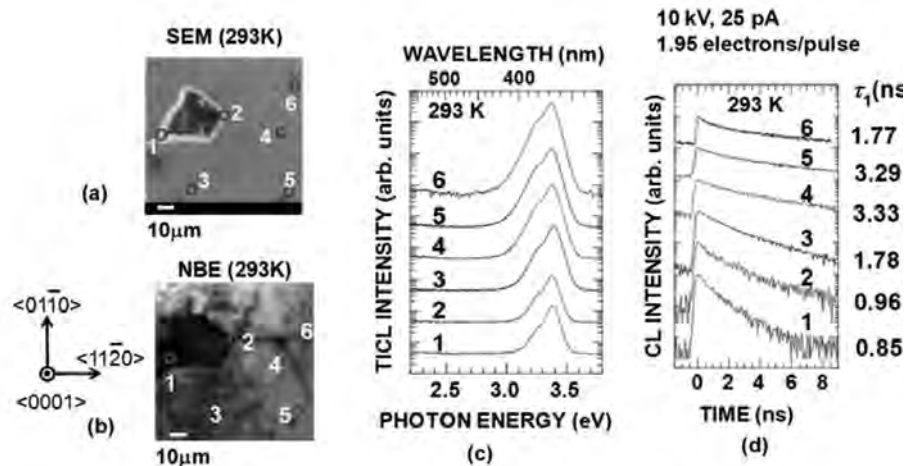


(b)

図 1 (a)裏面入射型フェムト秒レーザ励起光電子銃、

(b)それを装備した STRCL 計測装置

価例を行った結果の一例を図2に示す。図2(a)は表面SEM像、図2(b)はバンド端(NBE)発光の強度マッピングイメージ(白色が明るい)、図2(c)は図2(a)の位置1-6における局所CLスペクトル、図2(d)は位置1-6におけるNBE発光の時間分解CL信号を示す。SEM像には顕著に見えない、表面よりやや深い場所にあるクラック構造や、数は少ないが残存する貫通転位に起因



Ishikawa, Chichibu et al., APL 101, 212106 (2012).

図2 HVPE 成長自立 GaN 基板における特異構造近傍での、(a) 表面 SEM 像、(b) バンド端 (NBE)発光の強度マッピングイメージ(白色が明るい)、(c) 位置 1-6 における局所 CL スペクトル、(d) 位置 1-6 における NBE 発光の時間分解 CL 信号

する暗線、暗点が図2(b)に顕著に可視化されている。また、スペクトル形状には場所的不均一性は無いものの室温の発光寿命(非発光再結合中心の密度に依存する)に大きな差があることが図2(c)、2(d)から理解できる。

局所計測で得られる NBE 発光強度の温度依存性を計測し、その室温における等価的内部量子効率と、室温における発光寿命の関係をプロットしたのが図3である。図中の Sample 1,2 のデータは異なる2つのHVPE 成長 GaN 基板から得られた値であり、比較のために載せた欠陥密度の高い GaN テンプレート(サファイヤ基板上の GaN エピ層)の値よりも寿命が長く、効率も高い。図3の線形関係は、NBE 発光強度が室温では非輻射再結合寿命により制限されていることを示しており、半導体の発光過程として非常に妥当である。すなわち、STRCLにおいて打ちこみ電子数がパルス当たり1から2個であれば弱励起条件下にあるといえる。また、弱励起条件下において室温の輻射寿命がおおよそ10~40ns程度であると読みとれ、この値も、本分野が示してきた値の中に収まっている。特筆すべき事は、局所計測を行う事により、図3中央付近にプロットされている広域計測での GaN の室温(非輻射)発光寿命および等価的内部量子効率の最高値よりも高い値が得られたことである。すなわち、貫通転位を避けられただけでなく、非輻射再結合中心の正体である Ga 空孔複合体密度の低い部分の計測が可能になった事を示す結果である。

以上のように、STRCL 装置を用いて室温の発光ピーク波長がおおよそ365nm程度での時間空間同時分解分光計測が可能となった。次年度は、STRCL 装置の特徴を示すべく、波長200nm台での時間空間同時分解発光計測を行う。

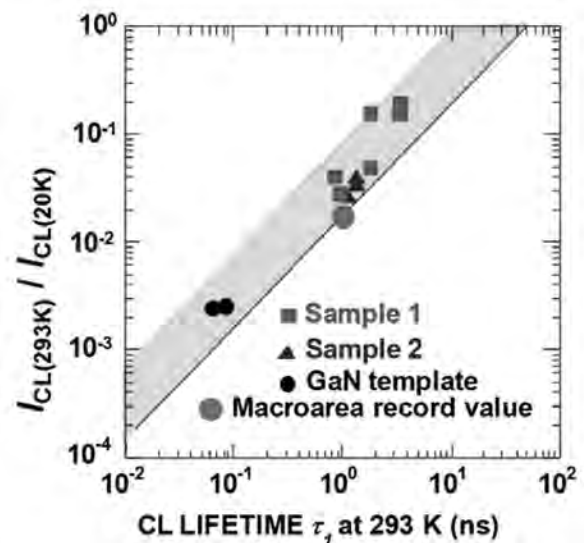


図3 HVPE 成長自立 GaN 基板の局所計測で得られた室温におけるバンド端発光の等価内部量子効率と CL 発光寿命の関係。

2. 縮退四光波混合法による ZnO の価電子帯の対称性評価

ZnO は六方晶ウルツ鉱構造をとり、空間群は C_{6v}^4 である。従って価電子帯頂上の三重縮退は結晶場とスピン軌道相互作用により Γ 点でも解けており、分裂した価電子帯から伝導帯への遷移は遷移エネルギーの低い方から A、B、C 遷移と呼ばれ、各々の遷移に対応する励起子は A 励起子、B 励起子、C 励起子とよばれている。各々の価電子帯は、理論的には Γ 点で Γ_9 、 Γ_7 、 Γ_7 の既約表現に属する。伝導帯が Γ_7 の既約表現に属しているため、A 励起子は $\Gamma_5 \oplus \Gamma_6$ 、B 励起子と C 励起子は $\Gamma_1 \oplus \Gamma_2 \oplus \Gamma_5$ の既約表現に属する。入射光の偏光が c 軸に垂直 ($E \perp c$) のときは Γ_5 が光学的に活性、 c 軸に平行 ($E \parallel c$) のときは Γ_1 が光学的に活性である。従って、 Γ_9 価電子帯と伝導帯間の光学遷移は $E \perp c$ のときだけ許容され、 Γ_7 価電子帯と伝導帯間の光学遷移は $E \perp c$ 、 $E \parallel c$ の両方で許容されるという偏光選択則がある。ZnO の価電子帯のオーダリングについては A- Γ_7 、B- Γ_9 、C- Γ_7 と A- Γ_9 、B- Γ_7 、C- Γ_7 の説に分かれ、本研究開始時点でも決着していなかった（どちらかと言えば、A- Γ_7 、B- Γ_9 、C- Γ_7 と同定した Hopfield と Thomas の実験結果が広く認められていた）。

本研究では、seeded chemical vapor transport 法により成長された c 面バルク ZnO の縮退四光波混合 (FWM) 測定を行った。この試料は厚みが $500\mu\text{m}$ あるため、表面でなく端面での光反射を用いれば c 軸に平行な長さを最長 $500\mu\text{m}$ とれるため、 Γ_1 の対称性をもつ励起子を FWM で観測することが可能であった。この Γ_1 -励起子をプローブとして価電子帯の対称性を評価した。光を試料の m 面から入射させ、 $E \perp c$ および $E \parallel c$ の偏光条件で測定した結果を図 4 に示す。

偏光条件 $E \parallel c$ のとき、A 励起子領域のシグナルは観測されなかった。また、入射光の偏光を $E \perp c, E_2 \perp c$ から $E_1 \perp c, E_2 \parallel c$ へ変化させると、シグナル強度は減少し最終的に消失した。この結果は、A 励起子に Γ_1 状態が存在しないことを示している。入射光の偏光を $E \parallel c$ で固定し、入射面を c 面と m 面にしたときのシグナルを比較したところ、 c 面から入射したときのビート周期が m 面から入射したときのそれより長くなった。これは、量子ビートをおこしている準位間のエネルギー差が小さくなったことを示し、B 励起子ポラリトンの下枝が低エネルギーシフトしたことを示している。六方晶半導体において Γ_7 対称性をもつ価電子帯では k -linear term によりポラリトンの下枝のエネルギーが低下することが知られている。これらバンド間遷移の偏光選択則、 k -linear term、入射光の偏光角度依存性から、ZnO の価電子の対称性は A- Γ_9 、B- Γ_7 、B- Γ_7 であることが明らかとなった。

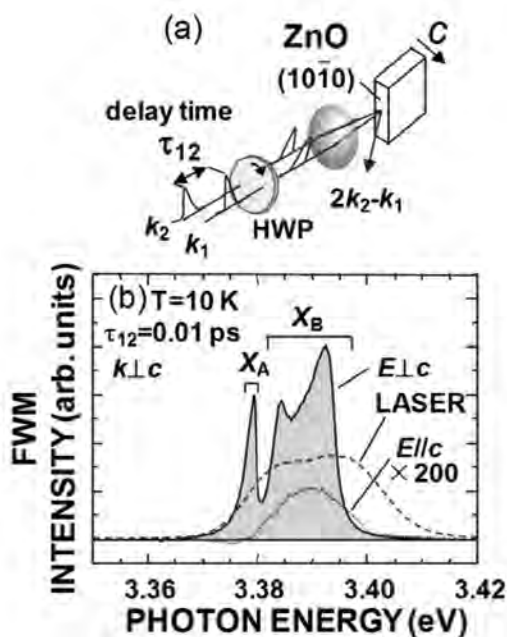


図 4 (a) FWM 実験配置と(b)FWM 信号の偏光依存性

3. TiO₂/GaN ヘテロ界面の電気伝導制御

当分野は、ヘリコン波励起プラズマスパッタエピタキシー(HWPSE)法という、スパッタ法でありながらエピタキシャル成長が可能な薄膜形成手法を独自に開発してきており、主に ZnO や Nb 添加アナターゼ(A-TiO₂:Nb)薄膜のエピタキシャル成長を行ってきた。

GaN 上に TiO₂ をエピタキシャル成長させる際、一原子層程度の Ga₂O₃ 配向制御層の有無により、ルチルとアナターゼの結晶相を作り分けられる事を初めて示した事は既に報告したが、無添加 (UID) GaN 上に A-TiO₂:Nb を(001)配向でエピ成長させた場合、室温における抵抗率が $3.6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 、移動度が $200 \sim 260 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上と見積もられた。この移動度は、SrTiO₃ 上のエピタキシャル薄膜の報告値($22 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)に比べて異常に高かった。この原因について考察するため、ルチル(R-)および A(+R)-TiO₂:Nb と GaN のバンドアラインメントを X 線光電子分光法により評価した。

図 5(a)-5(d)に示す、無アルカリガラス上に堆積した A-TiO₂:Nb 薄膜、GaN テンプレート、R-TiO₂:Nb および A(+R)-TiO₂:Nb エピ層の最表面の価電子帯スペクトルにおける立ち上がりエネルギーは図中に示すとおりであり、GaN と TiO₂ の Ga と Ti の内殻準位と価電子帯頂上のエネルギー差から求めた「価電子帯と伝導帯のバンドオフセット」を用いて(100) R-TiO₂:Nb/ (0001)GaN のバンドダイアグラムを描いたところ、図 6 に示すように type-I のヘテロ接合となった。一方、(001)A(+R)-TiO₂:Nb/ (0001)GaN のそれは type-II であった。この結果と移動度の温度依存性、1 次元自己無撞着シュレーディンガーポアソン方程式による解析の結果から、A(+R)-TiO₂:Nb / GaN 構造の高移動度は、電子が GaN 側を走行するために観測されるものであると結論できる。

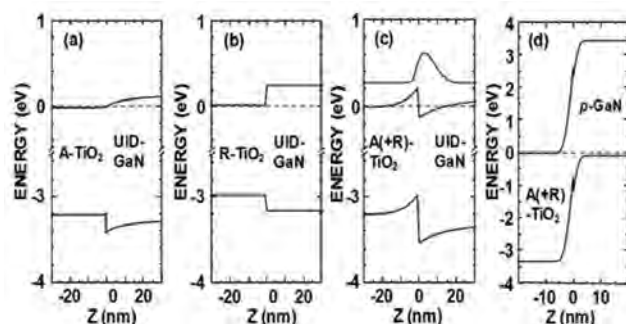


図6 TiO₂/GaN接合のバンドダイアグラム

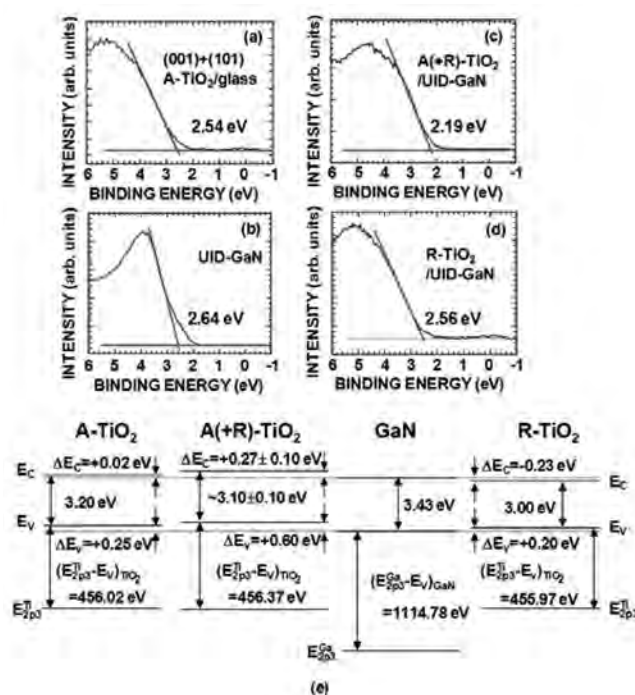


図5 (a)無アルカリガラス上アナターゼ、(b)無添加GaN、(c)GaN上アナターゼエピタキシャル層、(d)GaN上ルチルエピタキシャル層のXPSスペクトルと、(e) 導き出されたTiO₂ / GaNのヘテロ構造エネルギーバンドダイアグラム

一方、p 型 GaN 上に A(+R)-TiO₂:Nb をエピ成長した場合のバンド図は図 6(d)のようになるため、表面に電極を設けた場合、p 型 GaN とエピ層は空乏層により電氣的にほぼ絶縁されるため、A(+R)-TiO₂:Nb の電氣的特性を抽出できる。実際に測定した結果、A(+R)-TiO₂:Nb の電子移動度は $30 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ と妥当な値であった。

【研究活動報告】 エネルギーデバイス化学分野 (2012. 1 ~ 2012. 12)

教 授：本間 格
助 教：筈居 高明、 宇根本 篤
技 術 職 員：雁部 祥之
産官学連携研究員：三谷 諭、 羽生 雄毅、 チュオン クワンドック
JSPS 研 究 員：デバラジャ ムナカナハリ ケンパイヤ
研 究 協 力 員：永野 貢、 新田 智博
修士課程 2 年生：小川秀之、 川口祐司、 矢中美紀
修士課程 1 年生：渡辺伸司、 松尾隆玄、 増田有沙
学 部 4 年 生：田村直貴、 小松大輝、 中安祐太

当研究分野では 21 世紀の科学技術が取り組む最重要課題である地球持続技術・循環型社会構築の為に再生可能エネルギー技術のフロンティア開拓を行う。高性能エネルギーデバイスの設計とそれを実現する革新的エネルギー機能材料開発を中心に、太陽電池、燃料電池、二次電池の高性能化を進めるとともに、これらの革新的エネルギー技術を構築する学術的基盤を発信し、地球温暖化対策のイノベーションを引き起こすことを研究室の目標としている。

平成 22 年 4 月に多元研サステナブル理工学センター所属の研究分野としてスタートしたエネルギーデバイス研究分野は JSPS 研究員・産官学連携研究員が加わり、配属の 4 年生・修士課程学生と合わせて総勢 19 名の研究室として順調に研究活動を開始した。内閣府最先端研究開発プロジェクトや CREST プロジェクトなど重要な基礎研究開発プロジェクトに加わりながら、最先端電池デバイスの研究開発に着手した。研究テーマとしてリチウム二次電池、大容量キャパシタ、燃料電池、太陽電池などのエネルギーデバイスを掲げ、それらの高性能化と革新的エネルギー材料と高性能デバイス設計の基礎研究をスタートさせた。グラフェンの量産化プロセスの開発と太陽電池材料の CuInSe_2 の超臨界流体合成等のデバイス材料の先端プロセッシングを行っている。

1. 新規リチウムイオン導電性固体電解質の開発とその全固体リチウムイオン電池への応用

既存のデバイスと比較して安全性に優れ、高エネルギー密度化の可能性のある全固体リチウムイオン電池創成に向けた基礎研究に取り組んだ。これを達成するためには、高いイオン導電率を有し、広い電位窓を有する固体電解質が必要不可欠である。本研究グループではこれまで、イオン液体と固体表面との強い相互作用を利用した疑似固体電解質の開発に取り組んでいる。通常のイオン液体に加えてイオン液体類似の物理化学的性質を有するグライムーリチウム塩錯体をヒュームドシリカナノ粒子と複合化してイオン輸送特性を評価した(1-1)。これと典型的な正極材料である LiCoO_2 や LiFePO_4 、金属リチウム負極を利用した全固体デバイスを構築し充放電測定を行った(1-2)。また、高容量正極材料であるリチウム―硫黄系全固体電池を構築し、その充放電特性を評価した(1-3)。

1-1. イオン液体類似錯体-フュームドシリカナノコンポジットのイオン輸送特性評価

リチウム塩 Li-TFSA に対するテトラエチレングリコールジメチルエーテル(G4)のモル比が 1 となるよう溶解し、イオン液体類似錯体を得た (図 1-1 (a))。これと比表面積 $390 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、粒径 7 nm のフュームドシリカナノ粒子を液相法により均一分散させることで固体状粉末を得た (図 1-1 (b))。ここで、イオン液体類似錯体の体積分率は 80 % である。これに、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を質量比 5% 混合することにより、厚みがおおよそ 200 μm 程度の透明なシート状固体電解質を得た (図 1-1 (c))。疑似固体電解質粉末厚粉体、疑似固体電解質膜ともにバルクよりもイオン導電率は低く 1 桁程度小さかった (図 1-2 (a))。疑似固体電解質粉末に含まれる各イオン種の自己拡散係数を評価したところ、バルクよりも小さい値を示した (図 1-2 (b))。疑似固体電解質の見かけの導電率及び自己拡散係数のバルクからの低下は固体表面からの束縛によるものであると考えられる。他方、バルク及び疑似固体電解質共に各イオン種の拡散係数はほぼ同一の値を示していた。この結果は、疑似固体電解質中に含まれるイオン種及び分子 Li^+ 、TFSA $^-$ 及び G4 は 1:1:1 で錯体を形成しており、バルクと同じ構造であることが分かった。

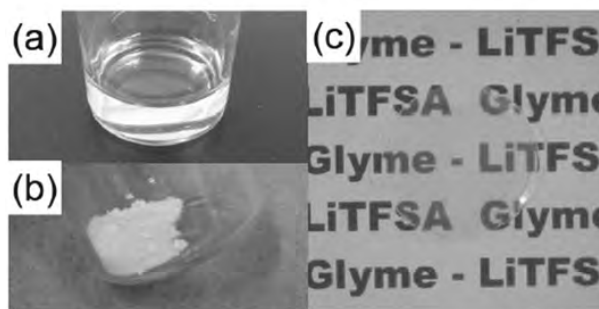


図 1-1 (a) Li-TFSA:G4 等モル錯体、(b) 疑似固体電解質粉末及び (c) 疑似固体電解質膜の写真

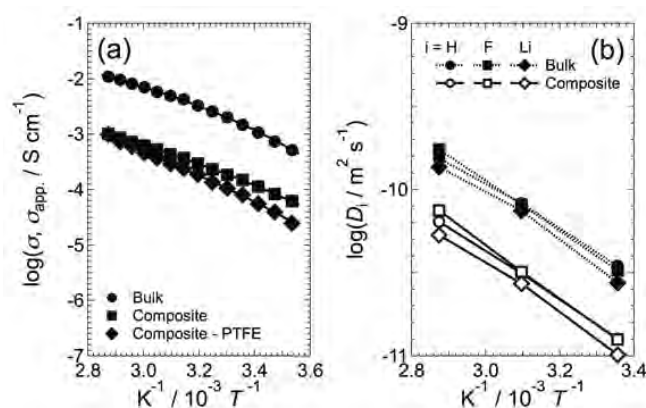


図 1-2 (a) イオン導電率及び(b) 自己拡散係数

1-2. LiCoO_2 及び LiFePO_4 正極を利用した全固体リチウム電池の充放電特性評価

前項で作製した疑似固体電解質膜、金属リチウム負極、典型的な正極活物質である LiCoO_2 及び LiFePO_4 をそれぞれ利用した全固体型電池を作製し、その充放電特性を評価した (図 1-3)。 LiCoO_2 正極では理論容量 137 mAh g^{-1} に対して 100 mAh g^{-1} 、 LiFePO_4 正極では理論容量 170 mAh g^{-1} に対して 150 mAh g^{-1} と、両者共に高い正極利用率が実現できた。また、100 回以上の充放電サイクルに対しても顕著な容量劣化は見られなかった。これは、作製した疑似固体電解質が良好に機能していることを示している。しかしながら、濃度分極に由来する抵抗が大きく電圧降下が大きいことが分かった。今後は、濃度分極抵抗の寄与を緩和するための手法の開発が取り組むべき課題として挙げられる。

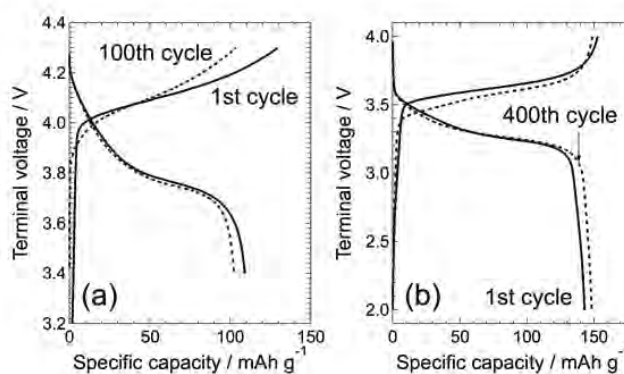


図 1-3 (a) LiCoO_2 正極及び(b) LiFePO_4 正極を利用した全固体電池の充放電プロファイル

1-3. 全固体型リチウム—硫黄電池の創成

硫黄とリチウムのレドックス対は理論容量 1672 mAh g^{-1} であり、これは従来の正極材料の 10 倍程度である。したがって、エネルギー密度の飛躍的向上が期待される。しかしながら、反応生成物であるリチウムポリスルフィドは有機電解液へ可溶であること、また、硫黄が絶縁性であるため、導電助材との良好な界面設計が必要不可欠である。本研究では、リチウムポリスルフィドの溶解度が低いイオン液体をイオン輸送経路に持つ疑似固体電解質を利用することで前者の課題に、比表面積が $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度の活性炭と硫黄を溶融法により複合化することで後者の課題にそれぞれ取り組んだ。

作製した全固体型 Li-S 電池の初回放電容量は、200 及び 30 μm 厚の電解質膜を利用したセルでそれぞれ 1300 及び 1100 mAh g^{-1} であり、高い正極利用率が実現できた(図 1-4)。ここでは、導電助材の高比表面積に由来する電気二重層容量が含まれているため、これを全容量から差し引いている。両者のサイクル特性を比較すると、厚膜の方が充放電サイクルに伴う容量劣化が顕著であった。充放電測定後の正極／電解質界面での疑似固体電解質膜表面の SEM 及び EDS による組成分析の結果、厚膜の電解質にのみ硫黄を含む凝集体が見られた(図 1-5)。この結果は、サイクル特性が凝集体の析出と相関しており、これは電解質の構造に強く依存することを示している。今後は、凝集体形成のメカニズムを解明すること、及びこれに基づく硫黄／導電助材界面及び電解質構造設計指針の開拓が必要である。

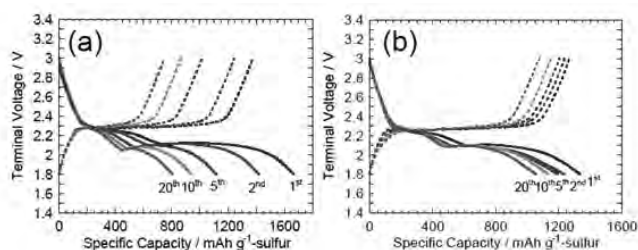


図 1-4 (a) 200 μm 厚及び(b) 30 μm 厚の疑似固体電解質膜を利用した全固体 Li-S 電池の充放電プロファイル

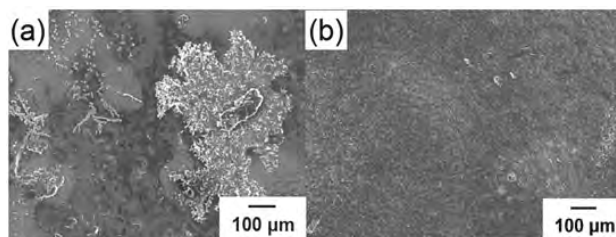


図 1-5 充放電測定後における正極／電解質界面の電解質表面の SEM 像。(a) 200 μm 厚及び(b) 30 μm 厚の疑似固体電解質膜

2. 超臨界流体を用いたグラフェンの量産化プロセス

本研究では、超臨界流体剥離法を利用した、高品位グラフェンの高速作製プロセスの開発を行った。グラフェンは、通常反磁性、金属的性質を示すが、官能基付与、異種原子ドーピング、サイズ／エッジ制御などにより、常磁性やバンドギャップの導入が可能となる。本研究では、グラフェンのサイズ・エッジ制御によるグラフェンの機能化の観点から、ナノグラフェンに注目し、ナノグラフェンの量産化と高品質化を目的とした。実験は、官能基や欠陥の導入が無い、東北大独自のグラフェン作製手法である超臨界流体法を用いている。量産化に関しては、グラフェンの連続的合成を可能とするフロー式超臨界流体リアクターを開発し、ナノグラフェンの生産効率を評価した。一方、高品質化に関しては、九州大学先導研・尹教授より高品質グ

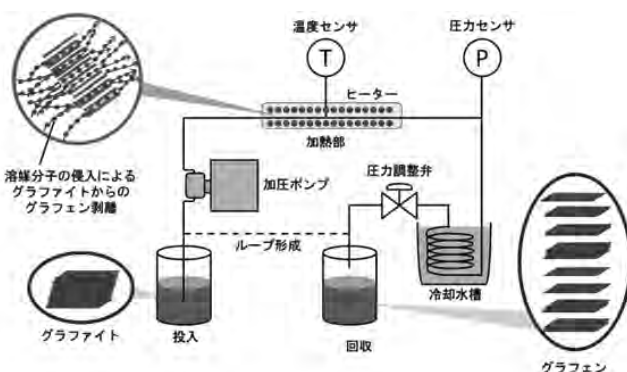


図 2.1 超臨界流体フローリアクターによるグラフェン製造

ラフェン合成用に、グラファイト化処理したカーボンナノファイバーを提供して頂き、生成されたグラフェンの初期原料品質依存性について検討した。

これまでに我々のグループは、超臨界流体の高い浸透力を利用することで、官能基の導入無しに、グラファイトを剥離させ、グラフェンが得られることを報告してきた。本研究では、さらに超臨界状態での処理と冷却操作を繰り返すことで、グラフェンの生成効率が飛躍的に向上することを明らかにしている。

さらに今回は、処理時間が短縮可能な超臨界流体フローリアクターを製作するに至った。図2.1に示す本装置では回収部と投入部をつなぐことでループを形成でき、繰り返し処理を容易とする。グラファイト系材料のラマン散乱スペクトルに特徴的な2D bandの、グラフェン層数の減少に伴う、低波数シフトを判断基準とし、グラファイトから作製したグラフェンサンプル中の単層グラフェンの存在確率の繰り返し処理回数依存性を検討した結果、12回処理の場合、サンプル中における単層グラフェンの存在確率は30%程度となり、さらに処理回数を48回まで増加させた場合、単層グラフェンの存在確率は90%程度にまで向上することが明らかとなった。

本手法はグラフェン製造技術としては画期的なプロセスであり、現時点で世界最高レベルのグラフェン生産性(~1 g/day)を有していることが確認できた。

超臨界流体法は、グラフェン製造時における官能基、欠陥の導入が無く、最終的に作製されたグラフェン中の欠陥は初期原料に依存する。本研究では、ナノグラフェンの高品質化を狙い、2800°Cの高温処理(グラファイト化)により欠陥密度を低減させたカーボンナノファイバー(CNF)と未処理のCNFに対して超臨界流体法によるグラフェン化処理を施し、ラマン散乱分光により欠陥状態を解析した。

欠陥を起源とするD及びD' bandの強度比、 I_D/I_G は、欠陥状態に依存し、エッジ由来の場合3.5程度、点欠陥や sp^3 欠陥の場合~7、~13と大きい値を示すことが知られている。解析の結果(図2.2)、グラファイト化したナノグラフェン中の欠陥状態は、ほぼ全てがエッジ部位に帰着できることが明らかとなり、初期原料の高品質化による、ナノグラフェンの面内欠陥密度低減が可能であることが示された。

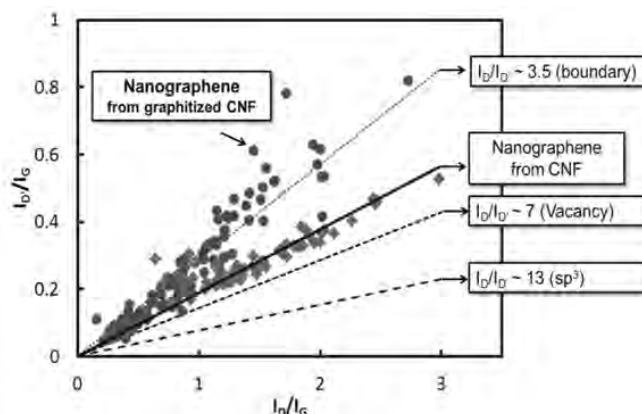


図 2.2 超臨界流体法によりカーボンナノファイバーから作製したグラフェンのラマンスペクトルの強度比

3. CIS および CZTS 太陽電池材料の低コスト量産化プロセス

近年、シリコンの高コスト化に伴いシリコン太陽電池の代替として、高い理論変換効率を有し、薄膜化が可能であるため低コスト化が可能な $CuInSe_2/Cu(In, Ga)Se_2$ (CIS/CIGS) 薄膜太陽電池が市場でのシェアを拡大している。さらに、希少金属である In(III)および Ga(III)を Zn(II)と Sn(IV)で置き換えた $Cu_2ZnSnSe_4$ (CZTSe) 太陽電池は、さらなる低コスト化が期待される次世代型太陽電池として研究が進められている。これらの光吸収層である CIS/CIGS および CZTSe 薄膜の作製には高毒性かつ高拡散性の H_2Se を用いた高温セレン化プロセスが不可欠であり、安全面およびコスト面での改良が必要とされる。本研究室では、 H_2Se と比較して低毒性である有機金属 Se を用いた超臨界流体セレン化プロセスにより、低温での CIS 薄膜の作製に成功しており、本研究では、同プロセスの反応メカニズムの解析と、従来の CIS に加え、CZTSe 薄膜の作製を試みた。

3-1. 超臨界流体セレン化反応メカニズムの解析

スピンコート法により作製した Cu-In 薄膜をジエチルセレン (DESe) を溶解させた scEtOH 中でセレン化することで CuInSe_2 薄膜を作製した。反応温度は 300°C で一定とし、反応時間を変化させた。反応後に得られた薄膜について、X 線回折 (XRD) およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) により結晶構造および組成を評価した。また、反応後の溶液について、核磁気共鳴 (NMR) により流体中の生成物を分析し、セレン化の反応プロセスを検討した。

図 3.1 に、膜中組成の時間変化を示す。加熱開始から超臨界定常状態までの時間として、全条件で統一して 10 min 設

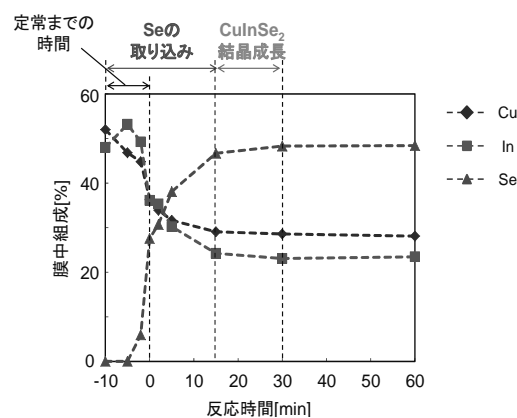


図 3.1 CIS 膜中組成の時間変化

けているため、横軸の反応時間の開始を -10 min としている。超臨界定常状態に達する反応時間 0 min 付近で Se 量が急激に増加し、15 min の時点で Se の取り込みがほぼ完了していることがわかる。15 min 以降はほとんど組成変化が生じず、Se が過剰に堆積するような現象はみられなかった一方、XRD の結果から、30 min の時点で Cu-In 由来のピークが消失し単相の CuInSe_2 が生成することがわかっており、15 min から 30 min までの間に Se の固相内拡散および CuInSe_2 の結晶成長が生じていることが示唆される。

続いて、図 3.2 に、Se 中間体の ^1H NMR ピーク積分値の変化量を示す。(a) の EtOH と DESe の混合溶液からは、反応開始後すぐに生成し短時間で消失する中間体(ピーク 1、2)が検出された。しかしながら、(b) の Cu-In 薄膜が存在する場合には、これらのピークは検出されなかった。これより、DESe は反応開始後すぐにこれらの中間体となり、この中間体が基板表面で反応し、Se として取り込まれることでセレン化が進行していることが示唆される。NMR ピークの解析結果からこの中間体はエタンセレノールであることが明らかとなっている。

また、ピーク 3 および 4 より、反応時間 15 min 以降に、scEtOH 中に先程と異なる Se 中間体が存在していることがわかる。これより、Se の取り込みが完了した後に、安定な Se 中間体が scEtOH 中に溶解できるため、Se の過剰堆積が生じなかったと考えられる。さらに、EtOH を超臨界処理したサンプルの分析より、アセトアルデヒド、酢酸エチル、ジエチルエーテルが検出されたため、DESe の還元や加水分解が今回のセレン化に関与していることが示唆された。

以上より、本研究では、超臨界エタノールを用いたセレン化プロセスにおいては、従来のセレン化で進行する熱分解によるセレン生成ではなく、超臨界エタノールの高い還元力によるセレン中間活性種(エタンセレノール)生成と余剰セレンの安定化が生じていることを明らかとした。

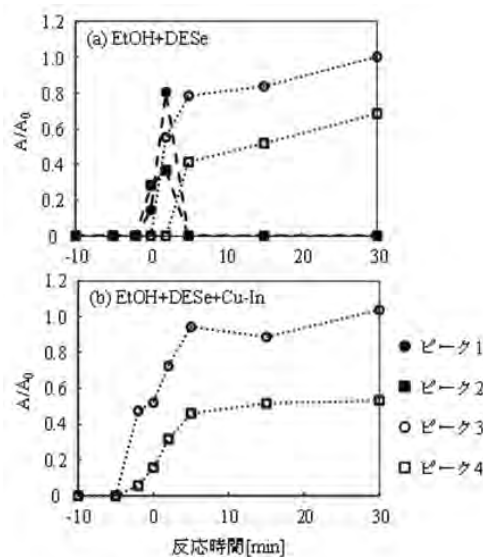


図 3.2 Se 中間体の ^1H NMR ピークの積分値の時間変化

3-2. 超臨界流体セレン化反応を用いた CZTSe 薄膜の作製

スパッタ法によって Mo を蒸着したガラス基板上に、スピンコート法により作成した CuO-ZnO-SnO_2 薄膜を前駆体とし、超臨界エタノール(scEtOH)中でセレン化することで CZTSe 薄膜を作製した。セレン源としては有機金属 Se の代わりに、安価かつ低揮発性であるため吸入の恐れが少ない SeO_2 を利用している。反応温度は 400°C 、反応時間は 60 分とした。

図 3.3 にセレン化後の薄膜の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す。緻密性の良好な多結晶膜が形成されていることが確認された。またセレン化後の薄膜の XRD の結果から、CZTSe のケステライトに由来するピークがでは見られた。さらに、エネルギー分散型 X 線分析(EDX)の結果から薄膜の組成比は、 $\text{Cu} : \text{Zn} : \text{Sn} : \text{Se} = 2.36 : 0.89 : 0.94 : 3.81$ であり、化学量論組成に近い $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 薄膜が作製できたことが確認された。

興味深いことに、最終的に作製された $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 薄膜からは、前駆体膜および Se 源に含まれる O 原子は検出されなかった。前述の超臨界エタノールの持つ強い還元力が、前駆体薄膜、及び、セレン源 SeO_2 からの酸素原子除去に効果的に働いたものと考えている。

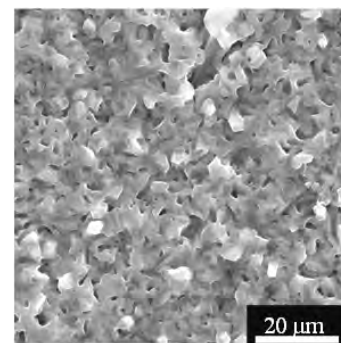


図 3.3 CZTSe 薄膜の SEM 画像

【研究活動報告】固体イオニクス・デバイス研究分野 (2012. 1~2012. 12)

教 授 : 雨澤 浩史

講 師 : 八代 圭司

助 教 : 中村 崇司

技術補佐員 : 東海林 洋江, 伊藤 千恵, 佐々木 美恵, 新井 葉子

NEDO 研究員 : 坂本 正

大 学 院 生 : 王 芳(D2)

学 部 学 生 : 大池 諒(B4), 渡邊 俊樹(B4), 今井 玄行(B3),
岡本 悠佑(B3)

本研究分野では, 2012 年 4 月に雨澤教授が着任し, 新体制で研究活動をスタートした. 主に, 環境問題, エネルギー問題を解決に資する, 燃料電池やリチウムイオン二次電池など, 環境にやさしいエネルギー変換デバイスの実現・普及のための基盤研究を展開している. 特に, 固体でありながらその中をイオンが高速移動できる固体イオニクス材料に着目し, イオン輸送, 界面反応, 欠陥構造についての学理を探究している. また, 固体イオニクスデバイスにおける材料, 反応に関わる理解を深化させるべく, 高温/制御雰囲気/通電といった特殊環境下でのその場測定を可能とする高度分析技術の開発も行っている. 以上の研究を通し, 固体イオニクス材料を利用した環境調和型エネルギー変換デバイスの開発ならびに高性能化・高信頼性を指向した研究開発を展開している.

2008 年度から参画している NEDO 委託研究「固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発事業/耐久性・信頼性向上に関する基礎研究」においては, 固体酸化物形燃料電池(SOFC)の機械的信頼性の評価を継続して行ってきた. また 2011 年度に採択された JST-CREST「実環境計測に基づく高温電極の界面領域エンジニアリング」, JST さきがけ「高効率エネルギー変換に向けた革新的イオン機能界面設計」, 科学研究費補助金によるプロジェクトにおいては, 次世代の SOFC や Li イオン二次電池(LIB)の高性能化を達成するための各種材料・評価手法の開発に励んできた. 2012 年度からは, NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業にも参画し, 高輝度放射光を利用した Li イオン二次電池(LIB)等蓄電池材料のその場評価に取り組んでいる. さらに, 附置研究所アライアンス「物質・デバイス領域共同研究拠点」の枠組みでの共同研究, およびグローバル COE 拠点「流動ダイナミクス知の融合教育研究世界拠点」への参画, 「垂直統合型技術結集と新たな産学連携システムによる最先端電池基盤技術の創出」・東北大学・産学連携コンソーシアムの立ち上げ準備など, 学内外での共同研究, 教育活動にも力を注いでいる.

2012 年 8 月には中村助教が着任し, 教員 3 名体制となり, 新体制での研究活動を加速させている. 本研究分野の 2012 年度の研究活動は, 以下のように概括される.

1. 固体イオニクス材料における結晶・欠陥構造, イオン輸送特性に関する研究

固体におけるイオン伝導特性は, 固体の結晶構造や, 固体中に内在する空孔や格子間原子などの点欠陥の種類や量によって大きく変化する. 典型的な固体イオニクス材料の場合, これらの欠陥種・量は異種元素の添加によって制御されることが多いが, 材料によっては温度や雰囲気に依存するものもある. このような結晶性固体における結晶・欠陥構造は, 新規材料はもちろん, 既存材料であっても, 未解明の部分が多い. 本分野では, 高温微量天秤や高温 X 線回折, クーロン滴定, 導電率測定などの各種実験的手法を用いて, 各種固体イオニクス材料の結晶・欠陥構造の精密評価を行っている. さらに, 第一原理計算に基づく欠陥構造解析を導入し, 実験による評価が困難な低濃度欠陥の評価にも取り組んでいる. 本年度は, ペロブスカイト型バリウム

ストロンチウム鉄コバルト系混合導電性酸化物、蛍石型希土類添加セリウム酸化物、高温プロトン伝導性希土類リン酸塩などの、酸素不定比組成、格子定数、電子・イオン導電性、熱膨張特性などを評価し、これらの結果と欠陥平衡論、熱力学に基づき、同材料における欠陥構造モデルを提案した。これらは固体酸化物形燃料電池に代表される工学的応用を考えた際、デバイス設計、運転条件をけっいていするための基礎情報となる。

なお、これらの研究の一部は、日本大学、ファインセラミックスセンター、本学環境科学研究科等との共同研究として実施した。

2. 固体イオニクス材料・デバイスのその場計測技術の確立に関する研究

高温で作動する固体酸化物形燃料電池(SOFC)や、不活性雰囲気で作動するLiイオン二次電池(LIB)はこれからのエネルギー資源の有効利用、再生可能エネルギーの利用を考える上で、必要不可欠なエネルギー変換デバイスである。特に東日本大震災以降、これらの本格的普及・高性能化に対する社会的ニーズは急激に高まっている。これらのデバイスの性能向上を図るためには、デバイスに使用されている部材の、作動条件下における化学・物理状態を明らかにし、内部で進行している反応の様子を理解すると共に、それらを踏まえ、高性能化のための適切な材料選択、構造や運転条件の最適化を行う必要がある。しかし、特殊環境下で作動するSOFCやLIBでは、汎用の分析技術の適用が困難な場合が多い。

以上を鑑み、本研究分野では、主に大型放射光施設におけるX線吸収分光法を適用することにより、従来にはないその場計測技術の確立を行っている。これまでも、高温、特殊雰囲気、通電状態での計測が可能なシステムの開発を行ってきたが、本年はこれをさらに高度化し、サブマイクロメートルの位置分解能での材料評価が可能なシステムを構築した。これを用い、SOFC多孔質空気極材料における酸素ポテンシャル分布の実測に成功した(第79回電気化学会優秀ポスター賞)。また、二次元検出器を用いた二次元X線吸収分光マッピング技術をLIBのその場計測に適用することにより、LIBの正極合剤中における反応分布のマイクロメートルの位置分解能での評価に成功した。さらに今年度は、従来その場測定への適用が難しいとされてきた軟X線吸収分光のその場計測化も行った。これにより、SOFC空気極候補であるペロブスカイト型ランタンコバルト酸化物のSOFC作動条件下における電子構造評価に成功した。本技術の確立により、今後SOFCの電極特性と電子構造の相関についての理解を深めることができると期待される。X線吸収分光以外の計測技術としては、ラマン分光を用いたSOFC電解質の劣化挙動のその場評価も実施した。

なお、これらの研究の一部は、京都大学、高輝度光科学研究センター、産業技術総合研究所、本学環境科学研究科、工学研究科等との共同研究として実施した。

3. ヘテロ界面を利用したSOFC用高性能電極の開発

ペロブスカイト型酸化物の $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ [LSC113]は、高いイオン・電子混合導電性を持つため600-800°C程度の中温域で空気極材料として期待されてきた。 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ では電極バルク中の酸素拡散は十分速く、表面での酸素取込反応が律速になることが報告されており、表面反応速度を向上させることで低温作動時の更なる高性能化が期待できる。当研究室では $(\text{La,Sr})_2\text{CoO}_4$ [LSC214]などの異なる特性をもつ材料を組み合わせ、ヘテロ界面を形成することで、低温での反応性を向上させ高活性な電極を開発できる可能性を示してきた。LSC214/LSC113ヘテロ界面電極では表面反応活性が高くなり、性能が向上していることを見出した。この要因については現在詳細に検討しているが、酸素過剰組成を取り得るLSC214が表面反応による気相からの酸素取込みの活性サイトとして働き、酸素欠損組成を取るLSC113が酸素の高速拡散パスとなり、表面反応、バルク拡散とも高速な電極として機能している可能性がある。これまで一般的には、材料の組成制御により電極触媒活性の制御が行われていたが、本研究で示されるように、ヘテロ界面導入という新しい設計手法による材料開発が、今後の更なる高性能・高機能化の糸口になる可能性を秘めていると考えている。

【研究活動報告】 固体イオン物理研究分野 (2012. 1~2012. 12)

教 授 : 河村 純一
 助 教 : 桑田 直明, 武野 幸雄, 高橋 純一
 博士研究員 : 岩井 良樹, Hellar Nithya, Jeyapandian Malathi, 武川 玲治
 産学官連携研究員 : 松田 康孝
 事務補佐員 : 早坂 さゆり
 大学院生 : Mohammed Tareque Chowdhury, 石川 浩紀, 大川 竜徳,
 藤本 大地(精華大学留学中), 沖 英里香,
 清水 良介(KTH 留学中)
 学部学生 : 福島 岳大

本研究分野では、固体内でのイオンダイナミクスについて、レーザー分光、核磁気共鳴(NMR)、交流伝導度・誘電緩和などを用いて解析するとともに、リチウムイオン二次電池や燃料電池さらに光情報処理デバイス等への応用について研究活動を行っている。本年は、1月にインドから J. Malathi 博士が博士研究員として加わり、Prabaharan 先生のリチウム空気電池の研究を引き継いだ。さらに3月に博士課程を修了した武川玲治君が NEDO RISING 事業の博士研究員として4月から加わり、RISING 事業の博士研究員は岩井博士、Nithya 博士と併せて3名となった。修士課程には沖さんと清水君が進学し、学部学生には新たに福島君が加わった。藤本君と清水君はそれぞれ中国、スウェーデンに留学中である。

1. 核磁気共鳴(NMR)を用いたリチウムイオン電池の高度解析技術の開発

我々は、固体中のイオンの動きを核磁気共鳴(NMR)を用いて研究し、新物質開発や環境・エネルギー問題の解決につなげることを目指している。昨年までに、NMR イメージング(MRI)法をリチウム電池に適用することで、電池内部での充放電反応や劣化を非破壊で可視化する手法の開発を行ってきた。これまでに正極材料として LiMn_2O_4 等の遷移金属酸化物を用いて、充放電による遷移金属の磁性の変化を可視化する事に成功した。

本年度は正極に LiFePO_4 合剤電極を用いた電池を作成し、Li イオンを挿入脱離しながら ^1H MRI 測定を行った。電極は Li イオンの引き抜き前では均一であるが、二相共存状態においては複雑な不均一構造を示し、不均一構造が動きながら減少していく様子が捉えられた。この変化は Fe の価数変化や電流によるアーチファクトの影響であると考えられ、マンガン系との違いを示した。

均一溶媒中の Li イオンや分子の拡散係数はパルス磁場勾配(PFG)NMR 法によって見積もることが出来る。しかし、多孔質のセパレータや合剤電極に浸み込んだ液体においては、均一溶媒とは振る舞いが異なる可能性がある。そこで本年度は、PFG-NMR 法により不均一な媒質中での液体の拡散係数を明らかにすることを試みた。 ^1H 、 ^{19}F 、 ^7Li 核を対象として多孔質中の拡散係数を測定すると、多孔質の平均孔サイズに依存して拡散係数が減少した。この結果は拡散長と細孔径の関係による異常拡散で説明された。

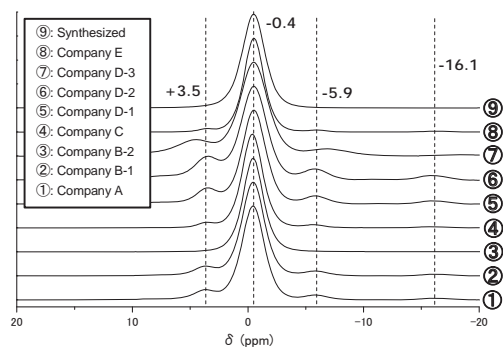


図1. Li 過剰の LiCoO_2 粉末の ^7Li MAS-NMR スペクトル。MAS 回転数 12kHz。

その他に本年度は、代表的な遷移金属酸化物の正極材料である LiCoO_2 の局所欠陥構造の解析を ^7Li 固体高分解能 NMR 測定と電子スピン共鳴 (EPR) を用いて解析した。図 1 は ^7Li 核の固体高分解能 NMR スペクトルを示す。理想的な LiCoO_2 結晶構造では 0 ppm 付近の単一ピークを示すが、実際の LiCoO_2 試料ではサブピークが複数観測された。これは Li 過剰の $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ に特有のピークと帰属され、正極材料 LiCoO_2 の簡易的な分析手法として用いることが出来る。このサブピークの原因は結晶内部の欠陥構造に起因した Co-d 軌道電子スピンと ^7Li 核とのフェルミ接触相互作用による微細構造として説明される。また、電子スピン共鳴 (EPR) 法によっても Co^{2+} に起因する不純物の検出を高感度に行うことが出来た。

これらの結果から ^7Li MAS NMR を用いることで正極中の欠陥による磁性変化や電子スピンの存在を高精度に捉えることが可能であることが分かった。今後は、EPR で得られたピークの詳細な帰属と、電池性能との相関を明らかにすることが課題となる。これらの成果は、第 53 回電池討論会 (福岡)、第 38 回固体イオニクス討論会 (京都) で発表された。

2. リチウムイオン電池の劣化を解明するための in situ 計測法の開発研究

リチウムイオン電池の電極材料や電解質は、サイクルを繰り返すと劣化する。劣化に伴い、活物質の割れや液体の分解による気泡の発生が起こる。これらの破壊現象によるアコースティックエミッション (AE) を検出することで、リチウムイオン電池の新しい劣化診断手法につながる技術開発を行っている。本年度は過去に開発してきた AE 測定装置を用いて、カーボンを超える大容量の負極材料である酸化物負極 (SnO , Sn , SiO , Si) から発生する AE 信号を検出することに成功した。これらの信号をデータマイニングによるパターン分類で解析し、自己組織化マップを得て、AE の発生原因との関係を考察した。負極の相変化に対応した体積変化による破壊を検出することができ、アモルファス材料の体積変化にも適用可能であることが分かった。

3. イオン伝導性ガラスを用いた薄膜リチウムイオン二次電池の開発に関する研究

現在、電子機器の超小型化を目指したマイクロ・エネルギー・デバイスとして、全固体リチウム電池が注目されている。本分野では、これまでにパルス・レーザー蒸着 (PLD) 法により、全固体薄膜リチウムイオン二次電池を試作し、その基礎的な特性について報告してきた。本年度は、マンガン酸リチウム正極 LiMn_2O_4 薄膜を用いた薄膜電池の in situ ラマン分光測定を行い、液体系と全固体電池の充放電メカニズムの違いを明らかにするために比較検討を行った。また、全固体電池で顕著な反応のヒステリシスの原因を解明するため、セルの改良を行った。図 2 に LiMn_2O_4 薄膜の in situ ラマンスペクトル変化を示す。590 cm^{-1} に可逆的に表れる $\lambda\text{-MnO}_2$ のピークの強度と、CV 曲線を比較することで、液体系電池と全固体薄膜電池の Li 拡散挙動と相変化の進行を明らかにした。これまで、全固体電池ではレーザー照射位置をずらして測定していたため、測定位置まで Li イオンが拡散するのに時間がかかり、ヒステリシスが生じたのに対し、新たに開発したセルで、正極の真上からレーザーを照射し測定すると、ヒステリシスが大幅に減少し、上で調べた拡散のモデルが正しいことが裏付けられた。これらの成果は、第 13 回 Asian Conference on Solid State Ionics、第 38 回固体イオニクス討論会 (京都) 等で発表された。

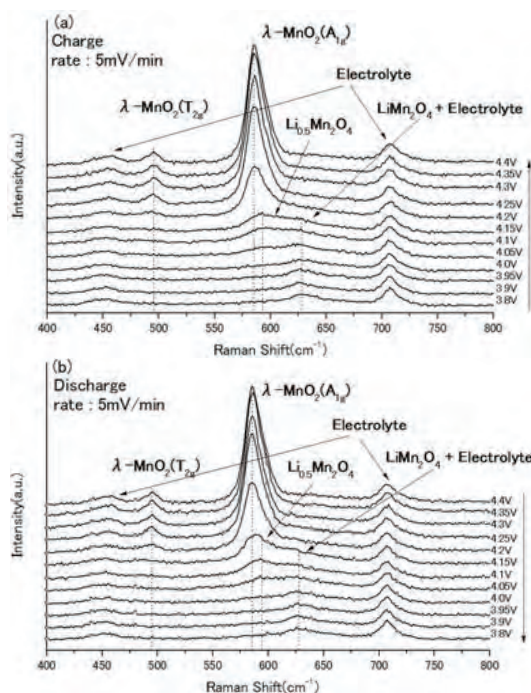


図 2. 薄膜 LiMn_2O_4 正極の in situ ラマンスペクトル。
(a) 充電時と、(b) 放電時のスペクトル変化。

【研究活動報告】 環境適合素材プロセス研究分野 (2012.1～2012.12)

教 授: 有山 達郎

准 教 授: 井上 亮, 植田 滋

社会人ドクター: 林 明夫, 山本 哲也, 浅沼 稔

大 学 院 生: 夏井 俊悟 (D3)

黒澤 弘行 (M2)*, 徳田 夏樹 (M2)*,

松橋 昌平 (M2)* 昆 竜矢 (M2), 斎藤 諒 (M2),

柴崎 亮 (M2), 菊地 辰 (M1)

*2012 年 3 月卒業

鉄鋼は我が国を支える重要な基盤産業であるが、地球環境及び社会との共生の観点からは多くの課題も抱えている。地球環境問題に関して、鉄鋼プロセスからの二酸化炭素発生量は我が国の二酸化炭素発生総量の約 15%を占めるなど、今後の地球温暖化ガス削減に対して影響力が大きく、プロセスの抜本的な改善が必要とされている。当研究室では今後の社会動向に適合しうる鉄鋼プロセスの実現を目指し、CO₂ 削減を目指した製鉄プロセスの基本設計、評価、また製鋼スラグの無害化、利材化、また高精度な介在物分析などについての幅広い研究活動を行っている。特に新しい製鉄プロセスを考える上で基幹となる高炉を対象に、将来に向けての指針構築とその思考実験に役立つ次世代型数式モデルの開発、水素系ガスの還元への活用、低炭素に向けての新高炉原料の設計、排出される二酸化炭素の高速隔離に関する研究など、様々な角度からの研究展開を実施している。2012 年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 離散的手法に基づく高炉数式モデルの高精度化

地球温暖化対策を背景に高炉の低炭素化は重要な課題である。低炭素化を目指す上で鉱石とコークスの近接配置を意図した混合装入、高反応性コークスの活用が提案されている。しかし、これらの効果を実機で検証することは困難であり、数式モデル解析が有効な手段とされている。このような背景から、当研究室では、高炉特有の固体運動を精緻に表現する代表的な数値モデルとして離散要素法 (DEM: Discrete Element Method) に着目し、高炉移への適用研究を進めている。さらに DEM によって得られる充填層の情報を連続体モデルに反映した DEM-CFD (CFD: Computational Fluid Dynamics) による 3 次元モデルへの展開、化学反応、伝熱を考慮したモデルの研究開発を進めている。特に、2012 年度は粒子単位の反応、伝熱挙動を考慮したモデルの研究を展開した。

図 1 は高炉の中心部位を想定した充填層の解析結果である。本モデルでは温度分布、反応率分布を粒子単位で計算可能であり、従来の層状装入、近年、注目されている混合装入の比較などが容易にできる。

一昨年までの研究によって、高炉移動層内の固体運動、ガス流れをシミュレートし、流れ存在下の高炉内の応力分布、非定常的なガス流れ、圧力分布を予測できる高炉内 3 次元モデルの解析に成功した。さらに、精度を向上させるために、固体から融体への相の転換が生じる部分のモデル化に着目し、高炉内の通気性を決定する主要部分である融着帯のモデル化を行った。図 1 は、大型高炉を計算対象に融着帯を考慮した高炉内の 3 次元装入物分布計算例を示す。このように、固相から液相に変わる融着層を含めた高炉内全般の 3 次元

的ガス流れ、固体流れ挙動がビジュアルに計算可能となった。実際の高炉では固体の分布、ガス流れに関して、ほとんど計測不可能であり、上記のモデル計算結果は高炉の実操業において非常に有用な情報となる。

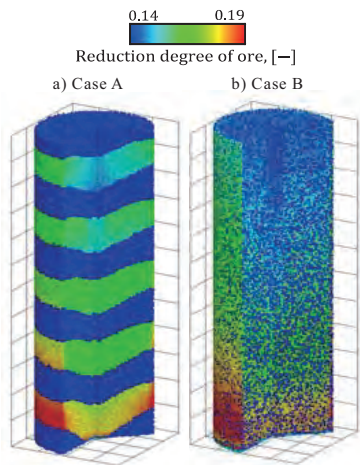


図1 層状装入と混合装入時の還元率分布比較

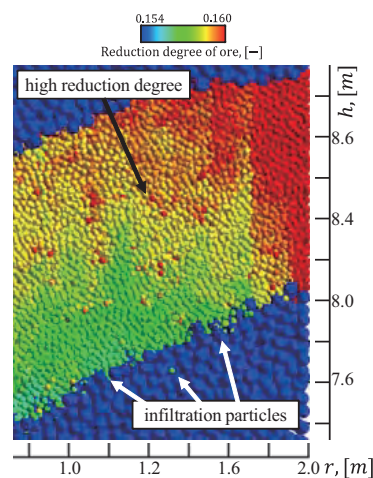


図2 層状装入時の反応率分布

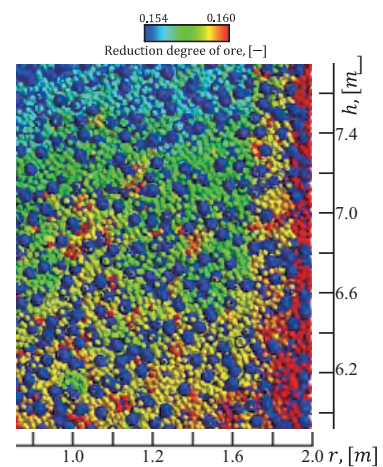


図3 混合装入時の反応率分布

また、粒子法をさらに精緻に高炉に適用するために、粒子個別の反応率などの情報を記述するモデルを研究中である。図2は充填層ユニットとそれに対応するガス組成の計算結果を示す。このように、粒子一つ一つの情報を反映したモデルによって、粒子単位の還元特性、反応特性を表すことができ、高炉の低炭素化に向けた様々な原料の評価が可能となる。今後、予測される新しい操業条件に対する炉内状況の予測、操業設計のガイド作りに役立つと思われる。

2. MPS 法による融体物性の充填層内液流れへの影響の解析

CO₂ 排出削減を目指した高炉の低炭素化、低温化が進められているが、高炉の低温化は融体の流動性低下を招き、低炭素化は炉内通気抵抗につながる。特に、高炉炉下部で生成した熔融物は固相の空隙に浸透し通気の抵抗となり、ガス流れを阻害する。従って、高炉炉下部における充填層内の液流れは、今後の操業設計を予測する上で重要である。一方、充填層内の液流れは、融体の物性および濡れ性、充填層構造に支配されるが、液体物性および炉内の条件は不均一であるため、解析が困難な対象である。本研究では融体挙動を表現するために MPS 法 (Moving Particle Semi-implicit) を用いて充填層内の液体流れモデルを構築した。MPS 法とは液相を仮想的な微粒の集合と捉え、液体の界面のモデル的表現に柔軟性を持つ。本研究では、液滴の分散、集合が重要な融着層からの液の初期の滴下と高炉炉下部でのコークス充填層内流れに着目し3次元的な液滴運動の解析を行った。

液相粘度の充填層液流れへの影響を図4に示す。動粘度として水の粘性を想定した $1.39 \times 10^{-6} [\text{m}^2/\text{s}]$ を基準に、10倍、100倍の値を設定した。100倍の条件は高炉スラグの粘性に近い。本図は滴下開始後0.15、2.0秒が経過したときの計算結果を可視化したものである。0.15秒が経過した(a)の粘性が低い条件では、充填層下部に到達しているのに対して、粘性が高い(c)の場合、液滴は充填層上部にとどまり、液の分離は起きず上部の充填粒子間に液が広がっているのがわかる。2.0秒では(a)、(b)の条件では液滴が充填層をほぼ完全に通過しているのに対して、(c)では滴下がまだ完全に終了しておらず、粘性は滴下速度に大きく影響を与える。粘性が低い場合は充填層の半径方向に広く分散しているのに対し、粘性が高い場合は滴下位置から広がら

ず、狭い範囲に分布し、流路への影響が確認できる。このように融体物性を反映した定量的な液滴の滴下挙動の解析が可能になった。今後、計算領域を拡大すると共に、気相との相互作用を取り込み、高炉下部に近い条件でモデル展開を図る予定である。

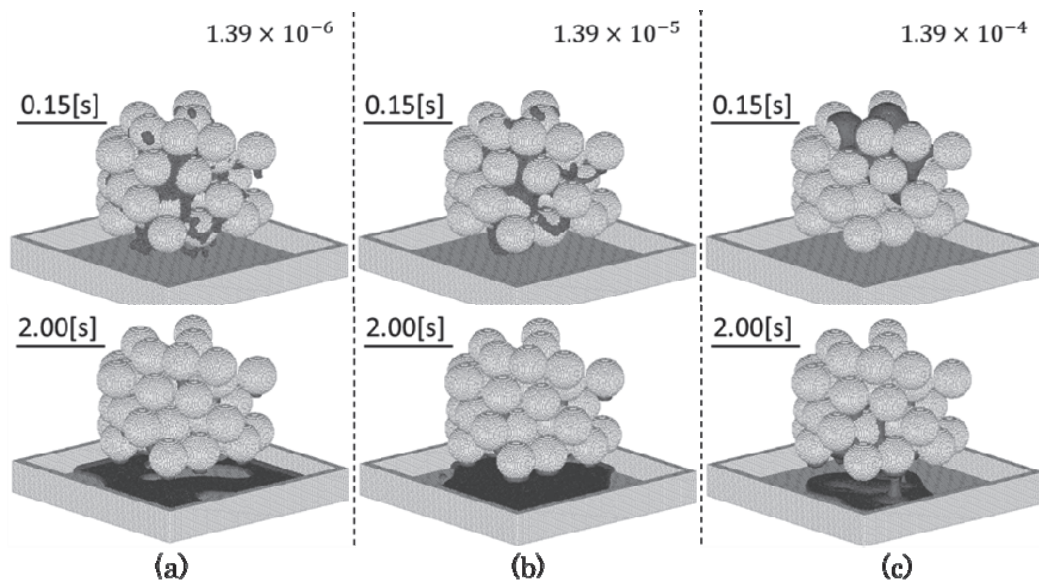


図4 MPS法により算出した液体粘度の充填層液流れへの影響

3. CO-CO₂-H₂-H₂O-N₂系ガスによる焼結鉱還元挙動の測定及び解析

CO₂排出削減を目的に、鉄鋼の製鉄工程では水素の還元材利用が検討されている。本研究では通常高炉より水素富化の条件において、酸素ポテンシャルを制御したガスによる焼結鉱の還元性を測定した。充填層を形成した焼結鉱を対象にし、反応解析を行った。ガス相の成分はCO-CO₂-N₂系とH₂-H₂O-N₂系、CO-CO₂-H₂-H₂O-N₂系として、混合比を調整し任意の還元性を与えた気流による還元特性を測定した。さらにH₂の存在を考慮し、シフト反応によるC \rightleftharpoons Hの交換反応の影響を検討した。

酸素分圧をFe/FeOとC/CO/CO₂平衡の中間とした条件でのCO、H₂による焼結鉱の800℃、900℃での還元挙動を図5に示す。縦軸は焼結鉱充填層全体の平均還元率を示す。同一酸素ポテンシャルの条件においてもCO還元よりもH₂還元の方が速いことが判る。Fe₂O₃、Fe₃O₄の還元が主体となる初期ではガスの供給律速となり還元材による還元挙動の差が見られないが、反応が進行しFeOの還元が主体となると、H₂による還元がCOよりも速いことによる差が顕著になることが判った。

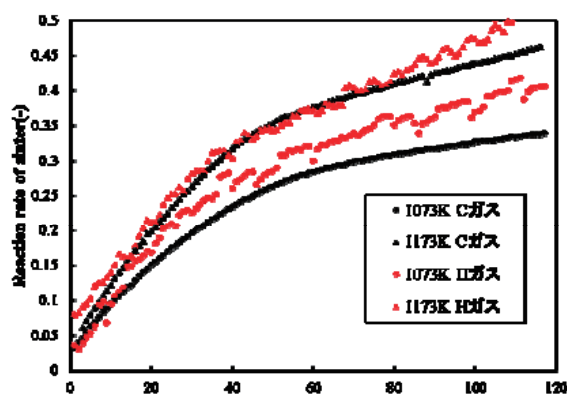


図5 CO, H₂ガスによる焼結鉱充填層の還元挙動

4. 製鋼スラグの安定化処理に関する研究

海洋環境ではFe²⁺イオンの存在が海洋植物の成長促進に有効であると考えられている。製鋼スラグ単独、製鋼スラグと有機物を含む土砂との混合材料の海洋環境での利用は、スラグから鉄イオン等が供給されるため有効であることが知られているが、海洋植物によるCO₂固定効果についての定量的解析、評価は十分でなく、

スラグから溶出するカルシウムイオンによる CO_2 の固定効果についても検討されていない。本研究では、製鋼スラグからの鉄イオン、カルシウムイオン、りん酸塩、ケイ酸塩等の水、海水への溶出挙動を調べ、これら各種成分の溶出速度に及ぼす諸因子の影響を測定することにより、鉄イオン・カルシウムイオンの溶出メカニズムを明確にし、効率的な鉄イオン・カルシウムイオン富化条件を見出すことを目的とする。このために、液のpH・成分・温度・攪拌速度、製鋼スラグの成分・粒度・冷却速度、スラグ量／液量比等の因子を変えて、スラグからの諸元素の溶出挙動に及ぼす影響を求めた。

0.5～2.0mmに篩い分けした転炉スラグ50gを蒸留水または擬似海水500mLに入れ、溶出試験を行った。さらに、(2+8)HCl溶液を滴下してpHを一定に保ちながら溶出試験を行った。図6は、溶液中の Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 濃度の経時変化を表している。pH調節を行わない蒸留水および擬似海水中ではいずれの鉄イオンも検出されなかったが、pHを 7.80 ± 0.05 に連続調節した蒸留水では、液攪拌初期から Fe^{2+} 濃度が上昇している。

図から、pH 7.5～8.0である通常の海水中に、スラグから鉄が Fe^{2+} イオンとして溶出することが明らかである。また、擬似海水中での金属鉄の溶出挙動から、溶出液中の Fe^{2+} はスラグ中の FeO ではなく、主に金属鉄に由来することがわかった。

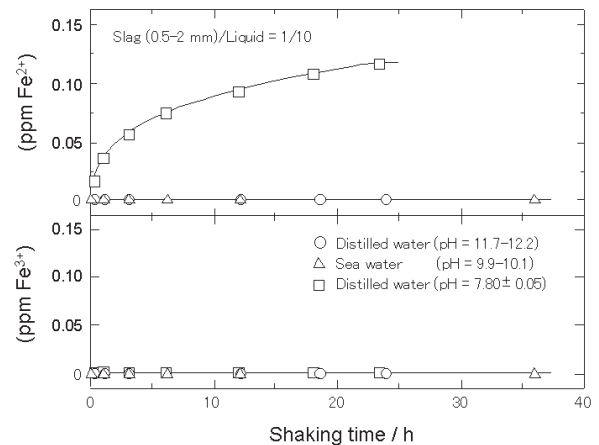


図6 転炉スラグからの鉄イオン溶出挙動におよぼす
溶出液組成および pH の影響

【研究活動報告】 材料分離プロセス研究分野 (2012. 10～2012. 12)

教 授 : 柴田 浩幸

本研究分野は、2012 年 10 月 1 日に新設された研究分野である。素材の精錬プロセス、製造プロセス、リサイクルプロセス等の原理を理解するには、異相間の化学的、物理的分離過程を詳細に理解することが必要である。これらの分離プロセスは異相間の界面における特性に左右されている。また、それぞれの相の化学的、物理的性質がプロセスの効率化に関係している。このようなプロセスは高温において実行されるため、高温における伝熱物性値も重要である。本研究分野では、材料の分離プロセスに関わる界面における反応の機構あるいは各物性値の発現の機構を解明することを目的として研究活動を開始した。2012 年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 珪酸塩融体の熱伝導率とネットワーク構造に関する研究

珪酸塩融体は素材の製錬プロセス、凝固プロセス等使用されている。珪酸塩融体と素材との反応および熱的特性は、各種のプロセスを制御する上で重要である。さらに、近年では各種製造プロセスのモデル化および数値シミュレーションが高精度で行われるようになってきており、各物性値の精度が計算精度を左右する。このような観点から、珪酸塩融体の熱伝導率を精度良く測定するための手法の開発を行ってきた。開発した手法は Front-heating Front-detection Laser Flash Method である。今年度は、本手法を用いて、幅広い組成の Al_2O_3 , CaO , Na_2O を含む多くの珪酸塩融体の熱伝導率を測定した。SlagA (8.0-21.0 mol% Al_2O_3 、34-41.5 mol% CaO 、43.0-58.1 mol% SiO_2)、SlagB (0-7 mol% Al_2O_3 、27.9-45.0 mol% Na_2O 、55.0-70.0 mol% SiO_2)、SlagC (9.1-23.1 mol% CaO 、12.2-40.5 mol% Na_2O 、42.3-77.3 mol% SiO_2) の幅広い組成の熱伝導率測定を実施した。各 Slag の融点より高い温度で測定を行い、温度依存性が小さいことが明らかとなった。図 1 に熱伝導率とシリケートのネットワークの非架橋酸素数との関係を整理した。この結果から、珪酸塩の組成から計算される珪酸塩のネットワーク構造と熱伝導率との間に強い相関が見られることが明らかとなってきている。

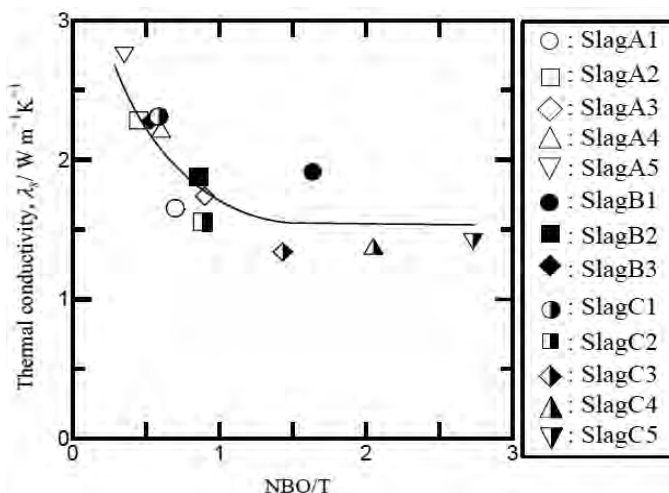


図1 熱伝導率と NBO/T の関係

2. 固体鉄との反応による非金属介在物の組成変化に関する研究 (北村研究室と共同)

溶鋼での非金属介在物の生成や凝固時の晶出については多くの研究が行われてきたが、凝固後の加熱や圧延が非金属介在物組成に与える影響についてはあまり検討されていない。特に、酸化物周囲に MnS や CaS が析出する挙動は、凝固後の加熱時に固体鉄との反応で決定される。これを明らかにするため、介在物

組成の酸化物と固体鉄で拡散対を作成し、熱処理により界面近傍で起こる反応を調査した。実験は Fe-Mn-Si-S 溶鋼と平衡する組成の $\text{MnO-SiO}_2\text{-FeO-S}$ 酸化物を作成し、それを同じ組成の固体鉄に埋め込み熱処理を施した。その結果、図 2 のように固体鉄側界面に微小な粒子(酸化物又は酸硫化物)が析出している領域(PPZ: Particle Precipitation Zone)が生成し、その幅は酸化物中、及び、固体鉄中の S 濃度に影響される事がわかった(図 3)。これは、溶鋼では平衡関係にあっても、加熱温度での平衡関係は異なるため O の拡散が起こり、それが S の濃度差に影響を受ける事を示している。

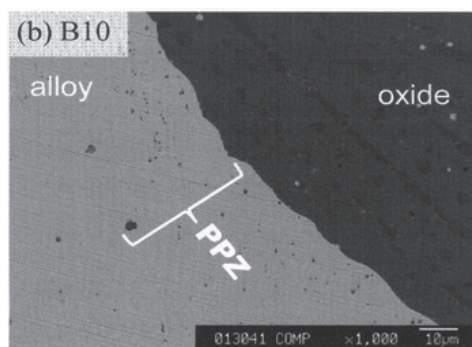


図 2 加熱後の界面に観察された粒子析出領域 (PPZ)

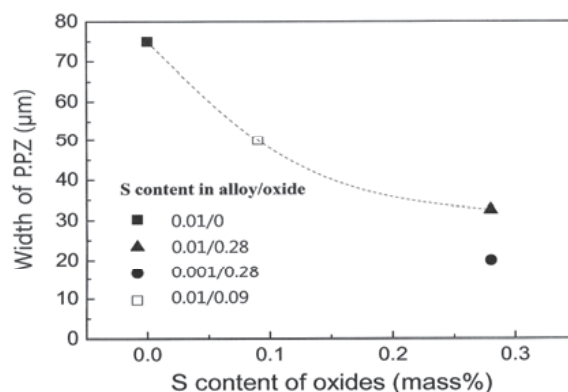


図 3 粒子析出領域の幅と酸化物中 S 濃度の関係に及ぼす固体鉄中 S 濃度の影響

3. 包晶組成鋼の冷却速度と凝固組織の関係(北村研究室と共同)

鋳片表層組織は割れと密接な関係にあり、特に包晶組成鋼では割れ感受性が強いいため初期凝固組織の制御が重要である。しかし、通常の凝固実験では容器や石英管との反応により組織の清浄度を保てない事や、鋳型・モールドフラックス・溶鋼間での複雑な界面の状態を再現できないという問題がある。これに対して、電磁浮遊法(レビテーション法)は容器を用いないで昇温・溶融が可能であり、また、モールドフラックスとともに溶融させた試料を模擬鋳型に落下させる事で連続鋳造鋳型界面と同様の状態を作り出せる特徴がある、製作した電磁誘導装置は、コイル径 6 mm で電源装置出力が 10 kW 460 A 周波数が 226 kHz のもので約 1.4 g の溶鉄の浮遊溶解および溶鉄とスラグの同時浮遊溶解に成功し、鋳型への落下後の冷却曲線も測定する事ができた。冷却時の初期凝固シェルの表面の温度を熱電対を用いて測定することもできた。モールドフラックスが共存することにより、初期凝固シェルの冷却速度が低下すること、過冷度が低下することが観察された。

【研究活動報告】 金属資源循環システム研究分野 (2012.1～2012.12)

教授：中村 崇

准教授：柴田悦郎

助教：飯塚 淳

事務補佐員：菊地佳恵, 渡邊道代

博士研究員：Mariusz Grabda, Ruslan Sergiienko, Sylwia Oleszek

研究員：葛原 俊介, 小野寺 直美, 大橋 幸子, 伊藤 美緒,
山本 裕美, 石羽根 清加, 鈴木 智子, 高橋 美由紀,
佐藤 真樹子, 佐藤 和美

研究生：周 玉清, Fan Yong

大学院生：小泉琢哉, 永井 燈文, Mrutyunjay Panigrahi,
粕谷 光希, 時田 裕次郎

学部学生：殿本 宗久, 丹尾 優太, 花江 才門

本研究分野は、国内産業の持続的発展に必要な不可欠である非鉄製錬業の活発な状態での持続と金属資源の効率的な循環に向けた研究活動を行っている。具体的には、非鉄金属製錬業を基盤とする金属資源リサイクル、廃棄物の無害化処理技術、エネルギー回収、処理過程における低環境負荷技術の開発ならびに社会基盤システムの開発を行っている。主に化学熱力学を学問ベースとした研究開発を行っているが、その他にも新規的な物理選別技術など化学熱力学のみでは対応できない技術課題へも積極的に取り組んでいる。2012年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 「人工鉱床～Reserve to Stock～」新しい金属リサイクルへの取り組み

新たなリサイクルの姿として「人工鉱床」という考え方を提唱し、これをReserve to Stockとも呼んでいる。現在行われている金属リサイクル、いわゆる都市鉱山は、経済合理性の範囲で掘れるものだけを掘る、いわゆる“たぬき掘り”(いいところ取り)が行われており、戦略的なリサイクルとは異なる。「人工鉱床」は、都市鉱山を計画的に扱っていいこう考えるもので、現在すぐにリサイクルが出来ないものであっても、一定品位以上の有用金属を含むものを一定個所に集約し、将来に向けて取り出せる形にし、いわゆる鉱床状態として貯留するものである。大量に集めることと回収に時間をかける概念を導入することで、対象物を「天然資源」に近づけ、経済合理性を解消することを目指す。現在このコンセプトをベースとして小型廃電気・電子機器に関する新しいリサイクル法が国会で審議中である。

2. 透明電極向けインジウム使用量低減技術開発

NEDOで行なっている省InのITO開発プロジェクトの最終年度であった。本プロジェクトは東北大学未来科学技術研究センター(NICHE)を拠点に多元研、金研、(株)アルバック、三井金属工業、DOWAエレクトロニクスのコンソーシアムを組み、平成23年までの5年間行なわれた。計算科学とナノテクノロジーを駆使し、従来の性能を低下させずに、ITOのIn量を半減することを目標とし、技術課題目標を達成した。

3. 希少金属資源確保における選鉱製錬基盤確立のための研究

希土類元素等レアメタルの1次資源確保における選鉱・製錬研究の基盤設備の確立と、希土類関連技術の国内での検証・指導を実施することを目的とした研究を行っている。希土類鉱石の選鉱・製錬の最大の問題点は希土類鉱石に含まれているThやU等の放射性元素の処理である。本研究所の特徴を生かし、管理区域内で希土類鉱石の選鉱試験を行えるように設備を整え、放射性元素を含む希土類鉱石の選鉱試験が行える状態を確立した。また、今年度は特にオートクレーブ装置を利用した希土類元素の鉱石から抽出を中心に技術開発を行った。本研究はJOGMECとの共同研究として行った。

4. 海底熱水鉱床鉱石の乾式製錬プロセスの開発

海底熱水鉱床鉱石は主に黄銅鉱、閃亜鉛鉱、方鉛鉱などから成り立ち、黒鉱と近似しているため既存の硫化鉱に対する銅製錬、亜鉛精錬、鉛製錬技術で対応できる可能性がある。しかし、黒鉱に比べて物理的・化学的性質が不均一であり、選鉱が困難な可能性がある。そこで、本研究では、未選鉱鉱石を対象とし、還元溶錬による鉛と亜鉛の揮発分離、同時にマツト中への銅の分離濃縮に関する基礎的検討を行った。実験は縦型管状炉を用いて、未選鉱鉱石を黒鉛るつぼ中で1300~1500℃で所定時間保持し、生成したマツトならびに揮発凝集物を分析することにより各元素の分配挙動を調査した。その結果、未選鉱の海底熱水鉱床鉱石の乾式製錬による銅、鉛、亜鉛の分離の可能性が示唆された。本研究はJOGMECとの共同研究として行った。

5. 希土類磁石スクラップのリサイクルプロセスの開発

今後さらに必要性が増大する廃ネオジム磁石からの希土類元素(ネオジム、ジスプロシウム)の再資源化技術に関して、本研究では、熔融酸化物系フラックスによる廃ネオジム磁石からの希土類元素の選択的分配抽出技術の開発を行う。実験では酸化物系フラックスを抽出剤とした熔融ネオジム磁石との分配実験を行った。その結果、資源として有効な形態で各種有価金属を分離回収できる条件を把握することができた。本研究は豊田中央研究所との包括共同研究の一環として行った。

6. 廃電気・電子機器中の臭素系難燃プラスチックの熱分解機構の解明と金属分の臭素化揮発反応に関する研究

本研究では、電子・電気機器等に使用される臭素系難燃樹脂の熱分解時に発生する臭素化ガスによる重金属化合物の臭素化反応機構の解明ならびに金属リサイクルへの応用を行っている。廃棄物焼却炉ならびに熔融炉において、廃棄物中に含有される臭素系難燃プラスチックは熱分解し、炭化水素ガスや臭化水素ガス(HBr)などが揮発生成する。このHBrガスを利用することにより重金属の臭素化揮発分離が可能であるが、本年度は、主に、電子機器の筐体中使用される臭素系難燃樹脂製品を利用し、金属製錬ダスト中の有価金属の選択的揮発回収に関する研究を行った。また、信頼できるデータが不足している金属臭素化物の蒸気圧を測定するために高真空TG-MSの導入を行い、クヌッセンセル法による金属臭素化物の蒸気圧の測定を行うための手法の確立を行っている。本研究は科研費基盤Aの一環として行った。

7. フェロチタンの熔融塩電解製錬技術の開発

本研究では、水素吸蔵合金や鉄鋼添加剤としてのチタン用途の一つであるフェロチタンを対象とし、Fe-Ti合金の共晶による融点低下を利用して、熔融塩電解による熔融フェロチタンの製錬プロセスの開発を行っている。本年度は、まずは固体フェロチタン製造を対象とした。酸化チタン(TiO_2)と酸化鉄(Fe_2O_3)の焼結体をカソード電極とし、塩化カルシウム浴中で950℃で熔融塩電解実験を行った。その結果、不純物濃度が0.01~0.85 mass%のFe-Ti合金の作製に成功した。また、本年度からイルメナイトと TiO_2 混合物を原料とした熔融塩電解実験も行い、同じくFe-Ti合金の作成に成功した。

8. オキシハロゲン化合物の生成に関する基礎的研究

オキシハロゲン化合物は、一般ゴミならびに産業廃棄物の焼却・熔融処理から排出される燃え殻や飛灰中に含有されており、水溶液浸出による飛灰からの塩素除去ならびに重金属回収を妨害している。オキシハロゲン化合物の生成機構を明らかにすることにより、焼却・熔融処理プロセスで発生する飛灰の化学形態制御が可能となり、その結果、飛灰の処理効率が向上すると期待される。本年度は、塩化水素濃度、酸素濃度、水分濃度が調整可能な混合ガス導入系を備えた反応装置を用いて、焼却炉内からのキャリアオーバー分としての $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A)粉末の塩化反応過実験を低温(200℃)で行い、一般的な脱塩剤である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の塩化反応と比較した。その結果、 C_3A は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とほぼ同程度の速度で塩化することが明らかとなり、バグフィルタにおける塩化反応場においてアルミニウムとカルシウムの複合オキシハロゲン化合物が生成することがわかった。

9. 硫酸第一鉄溶液の酸化によるスコロダイトの生成ならびに結晶成長

非鉄製錬プロセスにおける煙灰等の副生物に含有される砒素を安定的に抽出固定する方法として、結晶質の砒酸鉄水酸化物であるスコロダイト($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を硫酸溶液中で合成することが挙げられる。高濃度As(V)溶液にFe(II)を共存させて、Fe(II)をガス酸化することでファセット状の粗大スコロダイト粒子が合成される。本年度は、昨年度に引き続き、スコロダイト合成反応時に混入する不純物元素(Cu, Sb, Bi)の影響を調査した。不純物元素の混入による溶液組成、pHならびにORPの変化、結晶形態に及ぼす影響、生成スコロダイト粒子中の不純物の分布状態を調査した。また、ファセット状の粗大スコロダイト粒子の生成機構の解明を目的として、Fe(III)溶液を滴下する条件でも実験を行い、Fe(II)のガス酸化が及ぼす効果を検討した。本研究はDOWAメタルマイン(株)との共同研究で行われている。

10. コンクリート廃棄物の再資源化プロセスの開発

コンクリートは我々が最も多量に使用している物質の一つであり、そのマテリアルリサイクル技術を開発することは循環型社会の構築に向けて不可欠かつ喫緊の課題である。本年度は、コンクリート廃棄物を利用した脱リン材(PAdeCS®)の商品化を日本コンクリート工業(株)との共同研究にて行った。また、閉鎖水域や下水処理場での実証試験の準備を行っている。また、住友財団の助成を受け、コンクリート廃棄物を利用した安価な水中からのヒ素除去材の開発を行っている。また、東京瓦斯(株)との共同研究により、コンクリートスラッジを用いた分散型電源からのCO₂固定化システムのための基礎研究を行った。

11. 超音波照射下のマイクロバブルの挙動を利用した新規物理洗浄法の各種の汚れへの適用とその評価

マイクロバブルは、通常の気泡に比べて比表面積が大きく、またその表面が電氣的に帯電しているため、汚れなどの吸着能が高い利点を持っている。また、マイクロバブルは微小なため、汚れと洗浄対象の間隙や空隙に浸透しやすく、微細構造表面や微小な汚れの洗浄に利用できる可能性を持っている。本研究では、マイクロバブルに超音波を照射することにより、マイクロバブルの高速挙動を実現化し、洗浄への応用を目論んでいる。本年度は、シリコンウェハ上のワックスやパーティクル、ステンレス板上のプレスオイル等を対象とし、マイクロバブル超音波洗浄の効果を検討した。

12. 有機溶媒中の超音波キャビテーション場のアーク放電によるナノカーボン材料の作製

有機溶媒に浸漬した超音波照射用ホーンをカソード電極とし、その下から任意の金属のアノード電極を挿入することにより電極間ギャップが超音波キャビテーションで満たされることになる。この方法により、絶縁性の有機溶媒中でも低電流の安定したアーク放電が可能となる。本年度は、タングステン電極を使用してエタノール溶媒ならびにベンゼン溶媒中でタングステンカーバイド(WC)のナノ粒子を作製した。エタノール溶媒から作製したWCナノ粒子は水素精製による不純物カーボンの除去方法を確立し、超硬材料用の可能性を見出した。また、ベンゼン溶媒から作製した、高比表面積カーボン中に分散したWCナノ粒子はキャパシター材料としての評価を行った。本研究の一部は附置研究所間アライアンス「環境調和材料・デバイスプロジェクト」として、本間研究室と共同研究を行っている。

13. 非鉄製錬業における環境負荷元素の制御技術と社会貢献調査

国際的な資源確保の競争の中、低品位鉱石の使用が避けられない状況にあり、さらには製品中の特定物質の使用規制や環境規制が強まっていく中で、今後、国内の非鉄製錬業が持続的に発展していくためには、鉱石由来の水銀や砒素等の環境負荷元素を回収管理していくことが以前にも増して重要になっている。また、不純物を含めた多種多様な元素を制御する技術は非鉄製錬業が得意とするところであり、鉱石由来に限らず多様な廃棄物中の環境負荷元素を制御する役割を担うことは社会貢献として重要である。本年度は、国際的な流通を制限する条約作りが進められている水銀に関して、非鉄製錬業における発生状況調査ならびにサンプル分析等を行い、今後検討すべき具体的な課題を明らかにした。

14. 廃小型家電製品等からのタンタル回収技術の開発

小型家電製品等に使用されているタンタルコンデンサからの有用金属類の回収を目的とした技術開発を行っている。乾留還元による各種構成物の挙動調査と、回収タンタル焼結体構成物の分離回収を目的とした流動層焙焼の実験の準備を進めている。本研究は、三井金属鉱業(株)との共同研究により行っている。

15. 放射性セシウム汚染固形物の加熱処理によるセシウムの脱離挙動に関する研究

東日本大震災で発生した福島原発事故により放射性セシウムに汚染された土壌、河川底質、焼却灰等各種固形物の減容化および濃縮物の除染処理を目的とし、各種条件下で加熱処理した際のセシウムの脱離挙動を調査し、最適な加熱条件の把握を行っている。本研究は、佐藤(修)研究室と(株)神鋼環境ソリューションとの共同研究により行っている。

16. 「希少元素高効率抽出技術」の開発

文部科学省を中心とした行政機関の支援の下、本年度より東北発素材技術先導プロジェクトの一技術領域「希少元素高効率抽出技術領域」として、研究開発を開始した。以下の4つの開発項目を柱とし、集中的な研究開発を行っている。①廃棄された小型電子機器部品等を破碎・解体し、さらに物理的に選別・分離する基礎技術を確立する。このために新しい破碎方法の原理に関する基礎研究、破碎物に含まれる有用金属のセンシング技術および選別技術の基礎研究を行う。②分離された破碎物から有用金属を取り出すための新しい製錬方法に関する基礎技術を確立する。そのために熔融塩やイオン液体を用いた抽出技術の基礎研究を行う。③リサイクル時に必要な重金属処理のためのハロゲン化処理に関する基礎研究を行い、実プロセスへの応用研究を行う。④上記の各課題の研究を支援するため、イオン液体や熔融塩の構造解析技術、希少元素分離のための分析技術の基礎研究ならびに大規模計算科学を用いたシミュレーションを行う。

【研究活動報告】 軟X線顕微計測研究分野 (2012. 1~2012. 12)

教 授:柳原美廣

准 教 授:江島丈雄

助 教:羽多野忠, 津留俊英(~2012. 9), 豊田光紀

大 学 院 生 : 對馬康平, 内田健太郎, 根市侑太郎, 山添健二郎, 松本竜弦

学 部 学 生 : 照井修平, 深山宇大, 大野広大, 砂山諒

本研究分野では, 多層膜反射型対物鏡を用いた広視野・高分解能軟X線顕微鏡の開発と, その応用を研究している. また, そのために必要な要素技術の開発研究を併せて行っている. 2012年の本分野の研究活動は以下のように概括される.

1. 水を含む生物細胞試料観察のための密着型軟X線顕微鏡の開発とその応用

波長2~5nm付近の軟X線は, 水に対して透明でC, Nによる吸収が大きい領域である. この波長域で水を含む生物細胞を観察すると, 大きな構造は可視領域と同じ形状を示すものの, 小さいオルガネラ構造は可視領域と軟X線領域で異なる形状を示すことが多い. 従って軟X線像の詳細を明らかにするためには観察例の多い可視顕微鏡との比較が必要である. このような可視像と軟X線像の比較観察が容易となる顕微鏡として我々は新たに密着型の軟X線顕微鏡を開発した. そこで, 水を含む生物細胞を観察するため, 図1(a)に示すような試料セルを開発した. 水を含む生物細胞はSiNメンブレンとシンチレーターで挟み, 互いに密着させて試料セルの中にOリングで封入する. 封入した試料セルの左側から軟X線を照射し, 試料を透過した生物細胞の軟X線像はシンチレーターにより可視像に変換される. さらに可視像はシンチレーターを透過して可視用の対物レンズにより拡大・結

像され, CCDに像として取得される. 照射光を可視光にした場合は単純な透過像となる. これらの試料セルおよび顕微鏡を用いてポリスチレン球を観察した

例(図b)と, その強度プロファイル(図c)を示す.

強度プロファイルから, 空間分解能は0.72 μm と見積もられた.

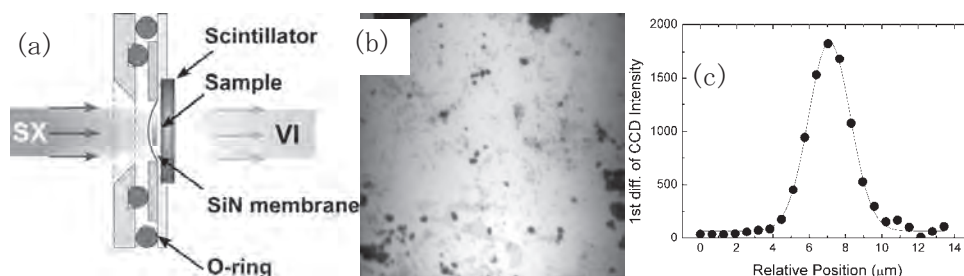


図1. (a)開発した試料セル, (b) 520eVで撮像したポリスチレン球, (c)ポリスチレン球の強度プロファイル.

2. 高倍率多層膜ミラー結像系によるEUVリソグラフィ用マスクの実波長観察

極端紫外(EUV)リソグラフィ用マスクの開発では, 基板となる多層膜ミラーおよびミラー上に配置される吸収体パターン双方に生じる欠陥を検査するための顕微鏡システムが求められている. 我々は, 100 μm を超える広視野を高分解能で一括観察できる, 多層膜ミラー結像系による顕微鏡システムを開発している. 顕微鏡は, 兵庫県立大放射光施設NewSUBARUのBL3Bにおいて白色EUV光を用い, 波長13.5nm用Mo/Si多層膜ミラーで構成した照明光学系, および, 拡大結像系により, マスクの明視野反射像をCCDカメラ上に拡大投影する. 拡大結像系は, Schwarzschildミラー(開口数0.25)の後段に凹面鏡を付加した3面鏡による2段拡大系を新たに考案した. 付加鏡により倍率を約1480倍に向上させると同時に, フィールドフラットナーとして軸外収差の1つである像面湾曲を良好に補正する. このため, 新型3面鏡では, 直径160 μm を超える広い視野内で, 約30nmの回折限界分解能が期待できる. 多元研技術室と共同で開発した新型結像系で構成した顕微鏡による, EUVリソ

グラフィ用マスクの観察例を図2に示す。図はX線CCDカメラ(画素径13.5 μm , 有効画素数2048 \times 2048)の17%の領域を拡大したもので、暗部は、TaBN吸収層(厚さ66nm)を、明部はマスクブランクとなるMo/Si多層膜の開口部を示している。図右部分の格子パターン線の線幅は88nmであり、10秒程度の露光時間で格子像を明瞭に観察することが可能である。また、16nmノード世代以降のマスクパターンの観察も産業界と協働して行なっている。これまでに、線幅40nmのテストパターンが明瞭なコントラストで観察できている。

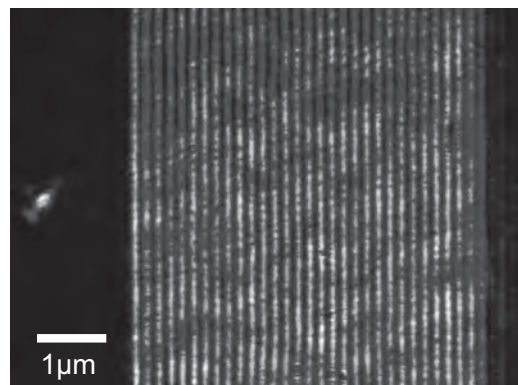


図2. EUVリソグラフィ用マスクの明視野像。

3. 開口角可変式マスクによる軟X線多層膜曲面鏡上のイオンミリング速度分布制御

多層膜対物鏡を搭載した軟X線顕微鏡で回折限界結像を実現するためには、0.1nmの波面精度が要求される。我々は、これを実現する多層膜のイオンミリングによるデジタル波面補正技術の確立を目指している。自転した曲面鏡上でイオンミリング速度の分布制御を行なうには、イオンビームの強度分布に加え、イオンビームの入射角によるミリング速度の変化を考慮せねばならない。これらを系統的に計測し、強度分布と入射角依存性から開口角を決定し、これを満たすマスクを用いて曲面鏡全面を一括ミリングする。しかし、ミリング速度のイオンビーム入射角依存性は多層膜の構成物質によって異なり、また、鏡の曲率によって入射角が変化するため、これらに合わせてその都度マスク形状を変更するのは非効率である。そこで、マスク領域を細分化し、それぞれ開口率を容易に変更できる開口角可変式マスクを考案し作製した。図3に示すように、これによってマスク未使用時の $\pm 6\%$ の強度分布を補正し、波面誤差補正に要求される $\pm 2\%$ 以内の $\pm 1.7\%$ の分布均一化を実現した。従来型のマスクによる $\pm 1.9\%$ を上回る良好な結果を得た。

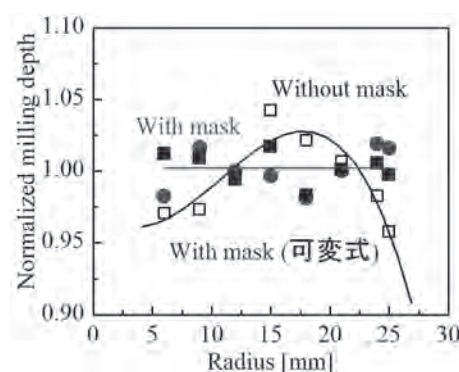


図3. 凹面上のイオンミリング深さ分布。

4. 軟X線光学素子評価用放射光ビームラインの分光器駆動方式の改造

KEK・フotonファクトリーのBL-11Dが2010年より軟X線光学素子評価専用運用されている。分光器は可変偏角型であり、偏角と出射角の2つの駆動機構でエネルギーを選択する。2枚の回折格子が搭載されており、それぞれEUVと軟X線領域に使用される。我々が顕微鏡の使用エネルギーとして着目している炭素の窓領域はEUVと軟X線の境界にあり、従来の分光器駆動プログラムでは2枚の回折格子のどちらを使っても出力できなかった。我々は、構造上の分光器可動範囲の全域で機能する駆動プログラムを作成し、軟X線領域用回折格子の使用下限を350eVから炭素の窓領域を含む200eVに広げた。図4(a)に、入射角を変えながら測定したCr/C多層膜の反射スペクトルを示す。同様の手続きで、使用上限を600eVから1000eVに広げた。図4(b)に透過型Co/C多層膜の透過率、Ni単層膜の斜入射反射率、Cuフォイルの透過率をそれぞれの元素の $L_{2,3}$ 吸収を含む領域で測定した結果を示す。数eVの誤差を除き、正しく分光されていることがわかる。

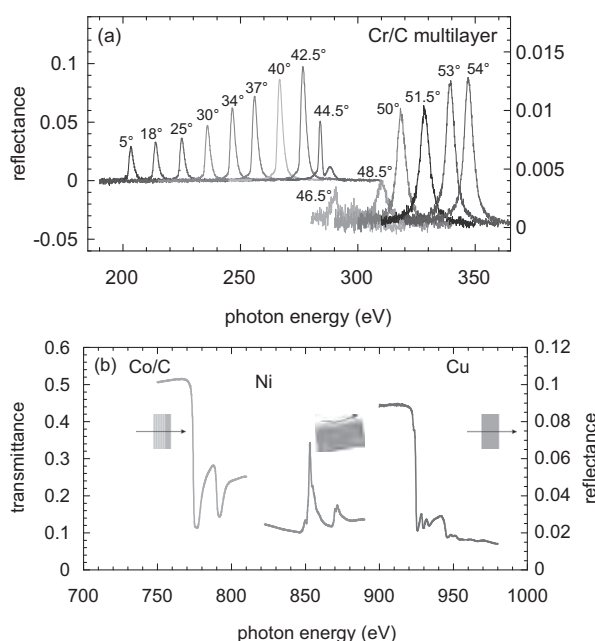


図4. (a)Cr/C多層膜の分光反射率, (b)Co, Ni, Cuの $L_{2,3}$ 吸収領域の分光透過(反射)率。

【研究活動報告】

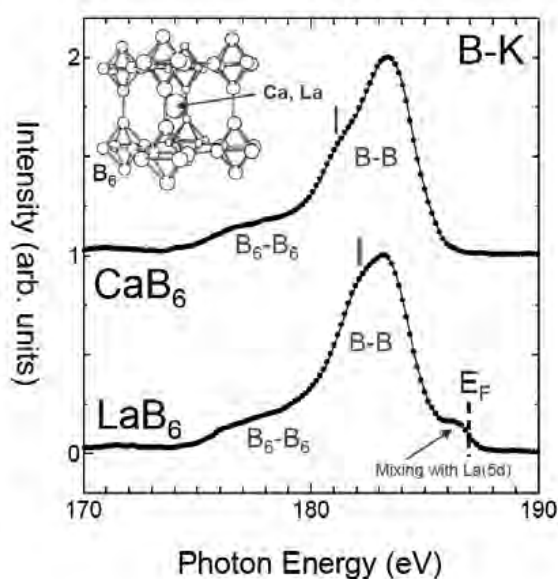
電子回折・分光計測研究分野 (2012.1~2012.12)

教 授：寺内 正己
 准 教 授：津田 健治
 助 教：佐藤 庸平
 教育研究支援者：越谷 翔悟(2012.4~)
 技術職員(兼)：佐藤 二美
 大 学 院 生：森川 大輔(~2012.3), 越谷 翔悟(~2012.3),
 Md. Mahbubul Haque, 佐野 力也(~2012.3),
 遊佐 郁真(~2012.3), 齋藤 泰樹
 学 部 学 生：横山 悠介(2012.4~)

本研究部では、電子顕微鏡法を基盤とした物質の局所領域の結晶構造・電子構造の解析手法の開発とその物性物理学への基礎的応用を行っている。2012年度の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 顕微軟X線発光分光(SXES)装置の開発と応用

開発してきた世界初の電子顕微鏡用軟X線発光分光装置のより実用的な応用の観点から、測定エネルギー領域をこれまでの60-1200eVから50-3800eVへと拡張した汎用機を開発するプロジェクト(JST産学共同シーズイノベーション化事業「ナノスケール軟X線発光分析システムの開発」)が3月に終了し、その後、現在までに数台が民間等に納入された。本研究グループでは、基礎研究への応用展開を図り、本手法の普及に資することを目指している。右図は、熱電変換材料の候補として研究されている金属六ホウ化物の測定例である。スペクトル強度は、価電子(結合電子)のエネルギー分布を示している。金属であるLaB₆ではフェルミ端(E_F)が明瞭に観測される一方、半導体であるCaB₆ではE_Fは観測されていない。これは、電子顕微鏡で特定した微小領域における価電子のエネルギー状態分析が可能であることを示している。CaB₆は、Caを価数や原子番号の異なる原子で置換することにより、電気伝導性や熱伝導性がコントロールできると考えられている。最近、Naドーピング試料において伝導キャリアがホールである試料が初めて合成され、その物質の価電子状態を調べたところ、伝導帯上端の電子構造に変化が生じていることが軟X線発光分光により明らかとなった。



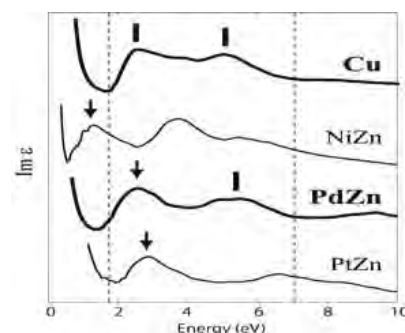
2. 高分解能電子エネルギー損失分光(EELS)法による金属間化合物のd電子構造の解明

電子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光(EELS)法を用いて、ナノスケール領域から誘電的性質・伝導帯状態密度分布の測定を行い、電子構造の解明を行っている。

触媒機能・光学特性がCuと同じ性能を有している金属間化合物PdZnはd電子の構造がCuと類似していることが指摘されており、その機能発現とd電子構造の関連性に注目が集まっている。PdZnがCuと類似したd電子構造を形成する要因を解明するため、金属間化合物MZn(M=Ni, Pd, Pt)のEELS測定を行った。EELSスペクトルからKramers-Kronig解析により誘電関数を導出した結果、PdZnの誘電関数虚数部の分布がCuと非常によく類似しており、PdZnとCuのd電子構造の類似性を確認した(右図)。また10族遷移金属の原子番号が大きくなるに

従い、バンド間遷移エネルギー(矢印)が高エネルギー側へシフトすることが明らかとなり、電子構造が10族遷移金属の原子番号(原子半径)に系統的に依存することが示された。

この結果は10族遷移金属のd電子軌道の重なりが電子構造に依存することを示唆しており、Cuに類似したd電子構造を形成するための重要な要因であると考えられる。このようにd電子構造形成メカニズムを解明することで、Cuを含めた貴金属の代換材料開発の重要な指針が得られると期待される。

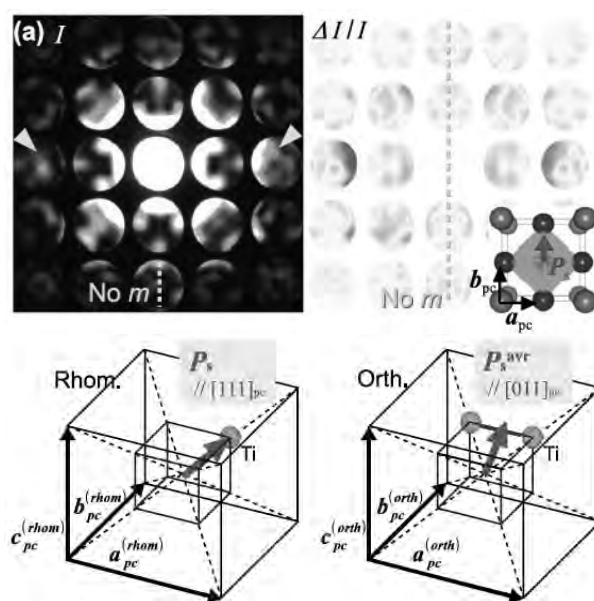


3. 収束電子回折(CBED)法によるナノ領域の精密結晶構造解析法の開発と応用

収束電子回折法を用いたナノ領域の精密結晶構造解析法、静電ポテンシャル分布および電子密度分布解析法の開発と応用に取り組んでいる。

前年に引き続き、強誘電体 BaTiO_3 の局所構造を収束電子回折法を用いて調べた。この物質は高温相の常誘電立方晶相から、低温相・強誘電相の正方晶相、斜方晶相、菱面体晶相へと逐次相転移を起こす。解析の結果、斜方晶相および正方晶相は、これらの相よりも低い菱面体晶対称性を持つナノスケールの局所構造から成っており、斜方晶相および正方晶相の巨視的な対称性および分極は、ナノ構造のバリエーションの平均として現れていることを見出した。さらに、 KNbO_3 の相転移においても同様の低対称ナノ構造の存在を見出した。他の強誘電体でも収束電子回折法による局所構造の再検討を行っている。

また、固体酸化燃料電池の電解質材料として期待されているプロトン伝導酸化物 $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Y})\text{O}_3$ および $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Nd})\text{O}_3$ などいくつかの材料の結晶点群・空間群決定を行った。



BaTiO_3 の斜方晶相[001]入射収束電子回折図形および鏡映対称のdifference pattern, 得られた菱面体晶相・斜方晶相の局所構造(Ti原子シフトのみ表示)と平均的分極方向。

4. 電子線分光法の新規材料物性の解明

電子顕微鏡法に基づいた局所領域の分光技術(EELS & SXES)を、大きな単結晶合成が難しい MgB_4 に適用し、結晶性・組成を評価した領域からの分光測定に成功した。価電子励起スペクトル(EELS)からは、理論的に予想されているギャップ内準位に起因すると思われる構造が観測できた。また、価電子帯～伝導帯の状態密度分布をSXESとEELSにより実験的にはじめて明らかにし、理論計算から予測されていた大まかな構造が一致していることが確認できた。さらには、理論計算との詳細な比較から、エネルギーギャップ近傍の電子状態に1次元性が示唆された。

【研究活動報告】 電子線干渉計測研究分野 (2012.1～2012.12)

教 授：進藤 大輔

准 教 授：村上 恭和

助 教：赤瀬 善太郎

大学院生：稲田 圭克, 倉前 隆一, 鈴木 聡之, 丸山 昂洋,
大城 宏友, 太田 敦夫, 佐藤 邦昭, 竹野 雄夢,
村井 智

本研究分野では、電子線ホログラフィーとローレンツ顕微鏡法による先端材料の電氣的・磁氣的構造の解析を実施している。また、ピエゾ駆動2探針ホルダを用い、局所領域での電圧印加や導電性の評価も行っている。本年度の具体的な研究成果は以下の通りである。

1. 2次電子軌道のコンピュータシミュレーション

図1(a)はOsO₄とCで処理された坐骨神経組織の微細線維から得られた電子線ホログラムとその振幅再生像を重ね合わせた画像である。中央の半円管状のコントラストは帯電した微細線維周りの2次電子の周回軌道に対応する。また拡大像の青い矢尻の間の黒い線状コントラストは試料の表面を走行する2次電子を示す。図1(b)は2次電子のシミュレーション図である。黄色い棒状の部分は微細線維試料で、黒い円弧は等電位線である。シミュレーションパラメータとして位相再生像から試料表面電位 25 V を求めた。また透過電子像から試料を直径 15 nm 長さ 360 nm の円筒形状とした。一方、振幅再生像から2次電子軌道の試料の通過点と角度を得た。図1(b)の青い矢印がこれに対応している。これらの入力値より2次電子の運動エネルギー値 19.5 eV で求められたものが赤い円弧軌道で示している。この軌道は図1(a)の振幅再生像の2次電子軌道によく一致していることがわかる。

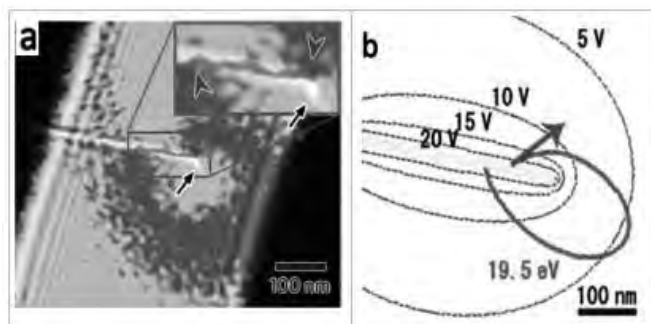


図1 (a)微細線維周辺から得られた電子線ホログラムと、その振幅再生像を重ねた図。(b)2次電子周回軌道のシミュレーション。

2. 試料帯電ホルダを用いた電子写真材料の電場評価

電子写真試料の帯電現象を詳細に解析するため、当グループで開発された「試料帯電ホルダ」を用いて試料の帯電状態を制御しながら、同時に電子線ホログラフィーによる電場評価を試みた。また、積分要素法による電場シミュレーションを行い、実験結果と比較することで帯電状態の解析を行った。「試料帯電ホルダ」は、試料位置の横に熱電子源のフィラメントと加速用の電極が設置された構造をしており、試料に対して熱電子を横方向から照射することができる。試料にはトナーおよびキャリア粒子を用いた。試料がTEMの入射電子線照射で帯電しないようにMoシールドで上部を覆い、横方向から照射されるホルダの熱電子により試料の帯電状態を変化させた。図2(a),(b)は実験により得られた試料周辺の位相再生像である。熱電子源フィラメントの印加電圧を段階的に0 Vから4 Vまで上げて観察したところ、位相再生像に大きな変化が見られた。図2(c),(d)はそれじれ図2(a),(b)に対応した位相再生像のシミュレーション結果である。図2(c)はトナー粒子の電位を3.0V, キャリア粒子を2.0V, 図2(d)ではトナー粒子の電位を1.5V, キャリア粒子を-1.3 Vと仮定した。これらの結果より、実験開始時には試料は正に強く帯電していたが、印加電圧を大きくするに従って、電子線照射の影響で正の帯電が弱まっていることがわかった。

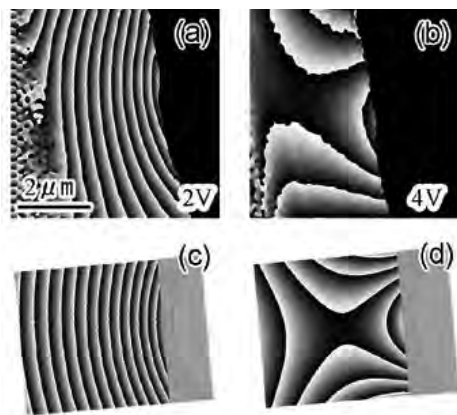


図2 電子写真材料周辺の位相再生像とそれを模したシミュレーション結果。

3. 界面領域の磁束密度のピンポイント計測

ホイスラー型の結晶構造を持つ $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Al,Ga})$ を用いて、逆位相境界(APB)の近傍で観測される磁化の著しい減少を、電子線ホログラフィーにより精密解析した。昨年までの研究により、 $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Al,Ga})$ のAPB(図3a)は磁壁に対する強固なピン止めサイトになることがわかっていた(図3b)。その機構を解明するためには、APB領域における磁性の局所的変化を正確に計測する必要がある。しかし、APBの上に磁壁が存在する状況では、電子の位相変化に及ぼす磁気モーメントの変化とスピン回転の効果を分離することができず、詳細な解析が阻まれていた。本年の研究で、同一試料を消磁状態(図3c)と磁場印加状態(図3d)の両方で観察し、位相再生像の磁場依存性に着目することで、幅が5nm程度しかないAPB領域での磁束密度を0.04T(マトリックスの磁束密度の12%)と初めて決定することができた。本研究は工学研究科の貝沼研究室、および理化学研究所のH.S.Park博士との共同研究として行った。

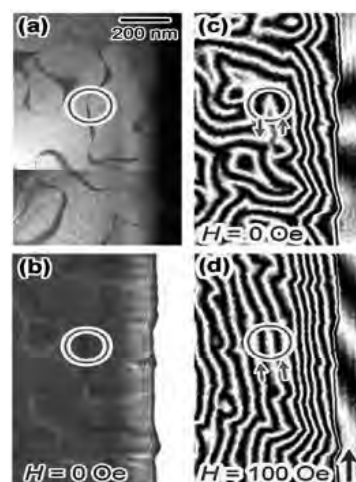


図3 $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Al,Ga})$ 合金における磁化分布の様子。

4. $\text{Fe}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4$ 磁性ナノワイヤの磁気微細構造の解析

阪大・田中グループとのアライアンス研究として行っている $\text{Fe}_{2.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4$ (FZO)磁性ナノワイヤの磁区構造解析を進めた。前年度までに開発した、集束イオンビームを用いた試料の薄片化技術(FZOナノワイヤと MgO 基板の分離技術)を駆使して、ローレンツ顕微鏡法による磁区構造の解析を行った。その結果、FZO試料は100 nm程度の微細な磁区構造を示すことがわかった。ローレンツ顕微鏡像の画像解析を行い、面内磁束成分を算出したところ、図4に示すような渦状の磁束分布が観察された。このような渦状の磁束分布の存在は、電子線ホログラフィーによる高分解能・高感度の解析でも確認した。FZOの220反射を使って暗視野像を得たところ、マグネタイト型構造における原子配列の位相を変調させる逆位相境界が観察され、その密度はローレンツ顕微鏡像で見られる磁壁の密度とほぼ対応していた。マグネタイト型の構造に導入される逆位相境界には、反強磁性型の超交換相互作用を誘発するタイプがあり、その近傍に磁壁が強く引きつけられる状況となる。今回観察した斑状の磁気コントラストも、逆位相境界の存在と密接に関係したものと解釈される。

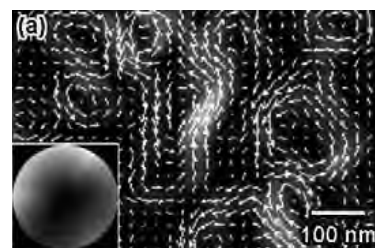


図4 FZOの面内磁束成分。

5. 全固体Li二次電池の電場解析

全固体Li二次電池の研究開発において、イオン伝導を律速する電極-電解質界面での電位分布解析が重要な課題となっている。電子線ホログラフィーで電場の解析を行う場合、通常は薄片化した試料に直接電子線を照射し、データ収集を行う。しかしこういった従来の方法では、電子線照射による試料の変質や帯電の影響で、電池試料本来の電場分布を解析できなくなる可能性がある。本研究では、多元研・河村研究室と共同で、薄片化を施していない電池試料の外部の電場を観察し、その解析から試料内部の状態を議論するという独自の解析を試みた。具体的には、試料の上部に遮蔽板を挿入して直接的な電子線照射を避けるとともに、TEM内で試料に電圧を印加して、充放電過程における試料外部の電場を観測する実験を行う。まず、試料外部の電場観察を通して、試料内部の電位に関わるどのような情報を抽出できるかを調べるために、電場分布のシミュレーションを行った。液体系電池における電気二重層と同様に、電位の変化は電極(正極、負極)と電解質の界面近傍でのみ起こるというモデルを作り、電場の計算を行った。結果の一例を図5に示す。想定した電池は正極: LiCoO_2 、電解質: Li_3PO_4 、負極:ITOである。四角で囲んだ領域に等電位線の間隔が広まった特徴的なパターンがある。つまり、電解質の中央付近の電位分布は、試料端から200nm程度離れた領域の外部電場に情報が反映される傾向がある。一方、正極・負極の近傍で起こる急激な電位分布の変化は、試料端のごく近くから情報を収集する必要があることがわかった。

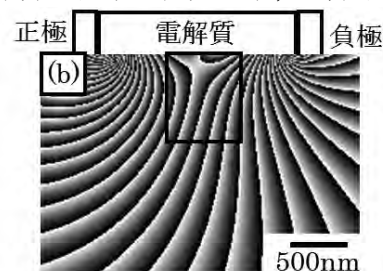


図5 Li 二次電池試料の外部の電場分布(シミュレーション)。

【研究活動報告】走査プローブ計測技術研究分野 (2012.1~2012.12)

教 授：米田 忠弘

講 師：高岡 毅

助 手：道祖尾 恭之

大学院生：Mohammad Shahed, 一色 弘成, Rahim Abdur,
長谷川 智, 鈴木 哲也, 刘 杰, 呂 佳翰,
成田 和也, 蒔苗 大地, 小林 知広

本研究部門においては表面の原子レベルでの物性評価のための先端的な走査プローブ顕微鏡開発を行っている。2012年の活動を総括すると以下の通りである。

1. 【研究目的】

近年スピントロニクスを初めとして、スピンの自由度を生かした電流制御に関心がもたれている。これらは純スピン流を用いた低消費電力化や量子コンピューターに代表される量子化暗号などの応用への期待と考えられる。従来スピンは主に固体物性・磁性の分野で研究がなされてきたが、最近分子を用いたデバイスの研究が盛んになるのと同期して、磁性金属を内包した分子を用いて、そのスピンを電流制御に用いようとする研究が注目されている。本研究グループでは、走査型トンネル顕微鏡(STM)を主たる計測手法として、単分子量子磁石を用い対象の分子とする。STM手法の特徴である原子分解能をもったスピン状態の読み取り・書き込みの制御技術を高度化する。同時に原子・分子操作技術を活用することで、単分子メモリー・分子スピントロニクス実現の基盤技術を確立する。

2. 安定誘起ラジカル分子と近藤共鳴

近藤効果を用いた表面吸着分子のスピン検出と表面磁性についての研究を行った。近藤効果は金属中の希薄磁性原子がもつスピンが伝導特性を変化させる現象として知られており、スピンと伝導電子の相互作用がもたらす効果であることが近藤らによって理論的に明らかにされている。しかしながら分子についてその効果はあまり調べられておらず、有機分子から生じる磁性研究に活用される可能性がある。本研究では、安定有機ラジカルである1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl (TOV)を金表面に蒸着させた系で近藤効果を調べた。図1の左パネルに示すように三角形の分子が、ダイマーやヘキサマーを形成しているのが観察できる。ダイマーを拡大すると、図1中央パネルにあるように2種類のTOV分子が観察され、検討の結果これらはTOVとHが分子に吸着したTOV-Hであることが判明した。TOVとTOV-Hに対する近藤ピークを調べたのが右パネルであり、TOVでのみピークが観察されている。これはTOVのスピンとHの吸着によるスピンの消失とでよく説明され、有機分子近藤効果がラジカルによる表面磁性観測に有効であることを示した。

- 1) J. Liu, H. Isshiki, K. Katoh, T. Morita, B. K. Breedlove, M. Yamashita, T. Komeda, First Observation of a Kondo Resonance for a Stable Neutral Pure Organic Radical, 1,3,5-Triphenyl-6-oxoverdazyl, Adsorbed on the Au(111) Surface, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 651-658.

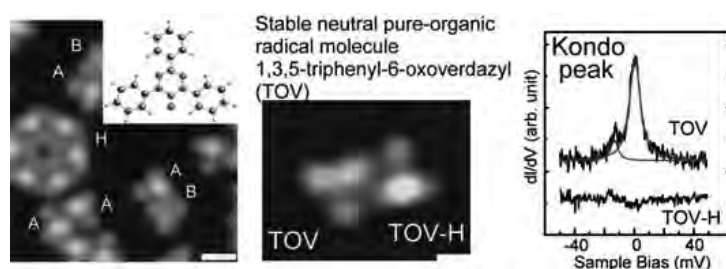


図1 安定ラジカル分子である1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl (TOV)の金表面への吸着状態と、近藤ピーク

3.表面キラル分子と分子磁性

分子の設計・合成により分子の磁気的な性質を制御する試みが活発になされている。ここでは、新しく合成したフトロシアニンとナフトロシアニンの2枚のヘテロな配位子がテルビウム原子を挟んだ、2,3-Na phthalocyaninato (NPc) Phthalocyaninato (Pc) Tb(III) (TbNPcPcと表記)について、膜形成時の磁気的挙動を調べた。分子は真空中では自由に回転できるが、表面に吸着した場合に、反転する自由度が失われるため、NPc配位子を上にも吸着した分子 (NPc-up分子)、Pc配位子を上にも吸着した分子 (Pc-up分子)は表面キラル状態を形成し、2つの分子は異なった物性を持つ。それらは構造と電子・スピン構造の両方に影響し、膜においては均一な分布が破れ、一方の分子のみが凝縮することも予想される。

図2では孤立したNPc-up分子とPc-up分子のSTM像を示すが、異なる配位子の形状からこれらを識別することは容易である。またTbPc₂分子と同じく不対π電子が作る近藤状態が出現し、スペクトルには上に凸のピークとして観測された。被覆率が上昇すると、NPc-up分子だけで構成される1次元鎖が出現する。その場所では近藤ピークが凹のdipとして観察された。これはスピン間の相互作用であるRKKY相互作用によって形成されたと考える。さらに被覆率を上昇させ、単層膜を形成した場合、スピンは消滅する。このように、分子の設計により、スピンに多様性を持たせた膜の形成が可能であることを示した。

T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Shirakata, B. K. Breedlove, M. Yamashita, Variation of Kondo Peak Observed in the Assembly of Heteroleptic 2,3-Naphthalocyaninato Phthalocyaninato Tb(III) Double-Decker Complex on Au(111), ACS Nano. DOI: 10.1021/nn304035h

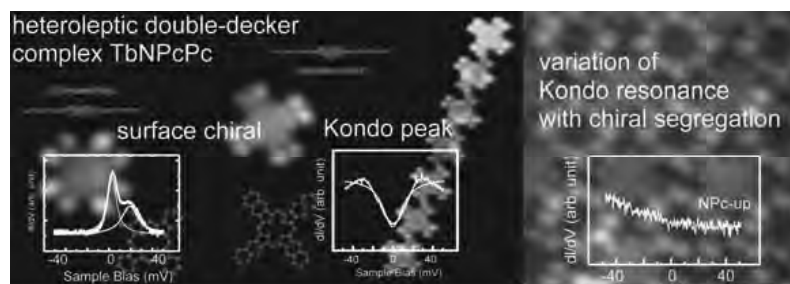


図2 2,3-Naphthalocyaninato (NPc) Phthalocyaninato ヘテロダブルデッカー錯体のSTM像と近藤共鳴ピーク

【研究活動報告】高分子ハイブリッドナノ材料研究分野 (2012.1~2012.12)

教授：宮下 徳治

准教授：三ツ石 方也，渡辺 明

助 教：松井 淳

大学院生：Ali Demirci, Huie Zhu

小川 貴裕，森田 晋平

井門 文香，菊地 里枝，Yu Gao，園部 和輝，早坂 裕太

内山 駿，Tao Chen

学部学生：改田 茂，印藤健也，鶴谷聡紀

本研究分野では、高分子・生体分子・ナノ粒子・ナノ結晶などの多様なナノ物質を機能分担に従い自在集積・組織化(アセンブル型またはボトムアップ型)し、合目的的にハイブリッド融合した新規な高分子ハイブリッドナノ材料の開発を目指している。おもにラングミュアプロジェクト (LB)法により作製される高分子ナノシートを基盤物質として用い、種々のナノ物質を階層的に組織化してデバイス化するナノ領域における基盤技術、および「ボトムアップ型ナノテクノロジー」の発展を目指した新素材の研究開発を行っている。2012年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 高分子ハイブリッド集積体のナノ周期構造制御による発光特性

サブ波長サイズの金属周期構造は、光との相互作用により表面プラズモン(SP)共鳴や回折による導波(WG)モード励起が可能である。銀格子構造上に高分子ナノシートを累積していくと、SP、WGモードが励起される入射角条件はそれぞれ変化する。様々な膜厚の集積体にレーザ光を入射し、その反射光強度を測定することで同一の入射角においてSPとWGモードを共に励起可能な膜厚を決定した。発光体には波長650、605 nmの2種類のCdSeナノ粒子を用い、静電相互作用を利用して高分子ナノシート内に導入した。P偏光入射ではSPによる発光増強が銀格子表面で生じ、S偏光入射でのWGの共振による発光増強は高分子ナノシート中央で生じるため、位置を変えて2種の異なる発光体を集積することで、一方の発光体の選択的発光増強が期待される。発光測定の結果、P偏光入射では銀表面近傍に配置した波長650 nmのCdSe NPの発光が選択的に増強し、S偏光入射では集積体中央に配置した波長605 nmの発光が増強したことから、励起光の偏光状態による発光波長変調が実現できた。

2. 高分子ナノシートを用いたナノ材料集積体の作製および光機能性デバイスへの応用

Langmuir-Blodgett(LB)法を用いて、水溶液中で静電相互作用により金属ナノ粒子を吸着する機能団を導入した高分子ナノシートをITO基板の上に累積し、浸漬法によりナノ粒子を吸着させることで、基板上にナノスケールでボトムアップ的に階層化された金ナノ粒子／酸化チタンナノ粒子集積体を作製した。この集積体に単色光を当て、光電流を測定したところ、表面局在プラズモンの吸収波長である560 nmの光を当てたときは金ナノ粒子からチタニアナノ粒子へ電子移動が起こり、カソード方向に電流が流れた。また、340 nmの光を照射したときはアノード方向に電流が流れた。これにより、厚さわずか数十nmの超薄膜での自在制御可能な光電変換応答を実現した。またこの集積体は紫外光から可視光領域まで広い波長領域の光で励起され、光電流が発生したことから、光電変換素子として有用と考える。さらにこのナノ粒子の集積技術をよりスケールの小さな金ナノクラスターに応用した。金ナノクラスターはナノ粒子よりもサイズの小さい粒子であり、その原子数に応じた波長の蛍光発光を示す。金ナノクラスターの合成およびその蛍光特性の評価をおこない、赤外発光を示す金ナノクラスターを作製した。ナノ粒子と同様の手法で基板上に吸着させ、その発光を確認した。

3. レドックス性ハイブリッドヘテロ集積体によるマルチカラーエレクトロクロミズム

Langmuir-Blodgett(LB)法を用いて、機能団としてルテニウム錯体(Ru)を導入した高分子ナノシートと、アミノ基を有する高分子ナノシートを順に積層し、そこにプルシアンブルーナノ粒子(PBNPs)を吸着させることで、IT

O基板上にRu層/PB層となるようにレドックス活性を有するハイブリッドヘテロ集積体を作製した。このハイブリッドヘテロ集積体のエレクトロクロミック特性を検討したところ、RuとPBの酸化還元電位の違いにより、PB部位において酸化状態を保持することができることが分かった。また、保持された酸化状態はRuの光活性を利用したRuからPBへの光誘起電子移動によって還元される。従ってこのヘテロ集積体は、デバイス構造によりポテンシャル勾配を制御することで、PB部位における酸化状態の保持を示すことが示唆された。さらにPB層/Ru層/PB層となるように作製したtrilayer型積層体では、1層目のPBが電極電位に伴い可逆的に酸化還元する一方で、3層目のPBがCV掃引によって酸化状態を保持するため、単一電極でPBが異なる2つの酸化状態をとることが分かった。また、それに伴って3色に着色する多色エレクトロクロミズムを示すことが示唆された。

4. プロトン伝導部位を有する高分子ナノシートの作製

N-dodecylacrylamide(DDA)と2-acrylamide-2-methyl propanesulfonate(AMPS)、acrylic acid(AA)、4-vinyl pyridine(Vpy)、をそれぞれラジカル共重合し、p(DDA/AMPS)、p(DDA/AA)、p(DDA/Vpy)を合成した。また、DDAとN-acryloxy succinimide(NAS)をラジカル共重合して得られたp(DDA/NAS)を2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine)と反応させp(DDA/DONH)を合成した。これら4つの高分子はイオン伝導部位となるスルホン酸基、カルボキシ基、ピリジル基、アミノ基をそれぞれ有している。Langmuir-Blodgett法によりこれら4つの高分子ナノシート集積体を構築した。X線回折により規則的な層構造を確認し、インピーダンスアナライザーを用いてイオン伝導度を測定した。その結果、これら4つの高分子ナノシート集積体は膜平面方向にイオン伝導性を示し、p(DDA/AMPS)ナノシートについては膜垂直方向と膜平面方向とで107ほど異なる伝導度をもつことがわかった。また、p(DDA/DONH)、p(DDA/Vpy)については、イオン伝導度の活性化エネルギー低下がおき、ナノ空間内での伝導パスの閉じ込め効果が示唆された。Langmuir-Blodgett法により作製したところ、規則的な層構造を有していることをX線回折により確認した。インピーダンスアナライザーを用いて膜厚方向、膜面内方向のプロトン伝導度を測定したところ、それぞれ、 10^{-3}Scm^{-1} 、 10^{-8}Scm^{-1} と求められp(DDA/AMPS)ナノシートが、伝導方向によって105ほど異なる異方性プロトン伝導膜として機能することが明らかとなった。

5. Synthesis and Cross-linking of Silsesquioxane-Based Hybrid Polymers

In order to obtain good film formation ability and stability of the polymer, the design and structures of these hybrid polymers should be carefully examined. In this study, silane terminated tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCS), polydimethylsiloxane (PDMS), double-decker-silsesquioxane (4HDDSQ), vinyl-terminated double-decker-silsesquioxane (2VDDSQ), and organic divinylbenzene (DVB) monomers were selected. Organic-inorganic hybrid polymers were synthesized by carrying out Pt-catalyzed hydrosilylation reaction. In order to prepare freestanding film, polymer solution was spread on a polyimide film using the Doctor blade method, and then cured at room temperature then at 200°C through a step-by-step upsurge. The polymer films were characterized using GPC, NMR, FT-IR, TGA and UV-Vis spectrophotometer. The 2VDDSQ-TMCS, 4HDDSQ-DVB and TMCS-2VDDSQ-PDMS polymers were successfully synthesized by varying the monomer ratio and the total monomer concentration to avoid gelation. Synthesized polymers were viscous-liquid and chemically soluble in toluene and chloroform. The weight-average molecular weights were determined to be $\sim 2 \times 10^4$ - 4×10^4 . It was found that the thermal heating and humidity conditions were important factors for the formation of silanol groups. The details of the thermal, mechanical and optical properties of the films are now under investigation.

6. Ferroelectric Nanocapacitors of Poly(vinylidene fluoride) Langmuir-Blodgett Nanofilms for Nonvolatile Memories

Semi-crystalline poly(vinylidene fluoride) (PVDF) has at least four crystal conformations, out of which, all-trans polar β phase with the largest spontaneous polarization is responsible for the ferroelectrics of PVDF, which indicates that it is crucial to enhance the content of β -phase crystals as much as possible, but suppress α phase for a better ferroelectricity. We successfully transferred non-amphiphilic PVDF Langmuir films onto

various substrates by Langmuir-Blodgett (LB) technique assisted by tiny amount poly(N-dodecylacryamide) (pDDA). The mixed monolayer is stabilized by a help of the excellent properties of the two-dimensional hydrogen bonding network formed between amide groups in pDDA. The obtained PVDF LB nanofilms were demonstrated with dominant β -phase PVDF crystals, more than 95%, precisely controllable film thickness by several nanometers, and adjustable surface morphologies. PVDF LB nanofilms were used to construct ferroelectric nanocapacitors, which showed very high polarization values. Even at an ultrathin film of 35 nm, we also observed ferroelectricity in the nanocapacitors. In addition, the fatigue properties of them are also checked. Therefore, the ferroelectric PVDF LB nanofilms must be very promising for nanoelectronics, such as nonvolatile nanomemories.

7. ダブルデッカー型シルセスキオキサンを用いたハイブリッドアモルファス分子材料の創製

ダブルデッカー型シルセスキオキサン(DDSQ)は規則的なナノ構造を有する有機-無機ハイブリッド化合物であり、耐熱性・透明性・耐光性に優れていることから光学・電子材料分野での応用が期待されている。またDDSQをコアとし、側鎖に機能性分子を導入することでアモルファス分子材料として利用可能であり、本研究では、DDSQ-4Hの側鎖にferrocene及びpyreneを導入しその電気化学特性を評価した。DDSQ-4FePyは1つのDDSQコアにferroceneとpyreneが導入されており、DDSQ-4Feはferroceneのみが導入されている。DDSQ-4FePyとDDSQ-4Feに関して、Pt wireを作用極、Ag wireを参照極、Pt板を対極とし、0.1 M NaClO₄/THF 溶液中を用いてグローボックス中でCV測定を行った。測定範囲は-0.5 V～+1.3 Vで行ったところ、DDSQ-4FePyでは+0.7 Vに $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の酸化ピークが得られ、CV曲線の積分値より溶液中に存在するフェロセンほぼ全てのフェロセンが反応していることがわかった。一方DDSQ-4Feでは+1.0 Vに $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の酸化ピークが得られ、CV曲線の積分値より溶液中に存在するフェロセンおよそ半分のフェロセンが反応していることがわかった。これは、同一分子内でフェロセン2分子が近接して存在しているため、分子全体で酸化状態が安定しているためであると考えられる。また、XRD測定の結果よりDDSQ-4FePyとDDSQ-4Feのスピンコート膜はアモルファス状態であることがわかった。

8. フッ素両親媒性高分子による多孔性薄膜の作製および高感度発光型酸素センサーへの応用

化学をはじめ、生物学、環境学、工業および医薬学などの多くの分野に対して液体中の溶存酸素濃度の測定が大切である。多くの研究者はこの課題について様々な原理に基づく酸素センサーを開発してきた。フッ素系材料は酸素透過性に優れた特徴があるため、高感度酸素センサーの開発が期待できる。フッ素系両親媒性高分子(pC₇F₁₅MAA)を合成し、良溶媒(AK-225)と貧溶媒(酢酸)を利用してpC₇F₁₅MAA微粒子で構成された多孔性薄膜を作製した。また、この多孔性薄膜中に酸素消光型の発光剤(白金ポルフィリン白金錯体 p(DDA/PtTPP))を添加することで、発光型酸素センサーの作製と考えた。多孔性薄膜は150°より大きい水の接触角を示した。超疎水性表面の発光型酸素センサーの作製に成功した、水中酸素濃度をガス混合機により調節して、センサーのセンシング能を検討した。

9. 機能性SiO₂超薄膜の作製

シルセスキオキサン誘導体を含む共重合体の高分子ナノシートをLangmuir-Blodgett法により作製した。作製した高分子ナノシートに対し紫外光を照射することで光酸化によるSiO₂超薄膜を作製できた。また、ポリマー基板上へのSiO₂薄膜の作製を試みた。強い紫外光照射によるポリマー基板の変形、変色を防ぐために紫外光強度を下げた系で行った。低圧水銀ランプを有するUV/オゾンクリーナーを用いたオゾン処理を行ったところ、紫外光照射と同様のSiO₂薄膜の形成が確認できた。また、ポリエチレンテレフタレート上に作製した高分子ナノシートに対しオゾン処理を施したところ、基板の変形、変色を起こさずに透明性を維持したままSiO₂薄膜のコーティングが可能であった。

10. ドーパミンを含む高分子ナノシートの作製およびその接着・吸着特性の検討

ムラサキイガイの接着タンパク質中に含まれるドーパミンが水系において強い接着力を示す点に着目した。ドーパミンを含む高分子ナノシートを作製し、その接着・吸着特性を検討した。ドーパミン含有ナノシートを2層

累積した基板にシリカナノ粒子の吸着を行ったところ、pH6.5より高pHでは粒子の吸着が起きなかったのに対しpH6.5より低pHでは粒子の吸着が確認できた。酸性条件の場合、カテコール構造がシリカナノ粒子表面のヒドロキシル基と水素結合を形成するのに対して、塩基性条件の場合、カテコールがキノン構造に変化するためにナノ粒子表面との相互作用が弱くなったからであると考えられる。次に、ドーパミン含有ナノシートを2層累積した上に接着性を示さないナノシートを2層累積した構造で吸着を行ったところ、吸着量が著しく減少した。この結果より、シリカナノ粒子が吸着する際の主な駆動力は静電相互作用などの遠距離相互作用ではなく、水素結合などの近距離相互作用であるということがわかった。

11. Fiber Optic Sensors for Oxygen Detection Based on Luminescent Polymer Nanosheets

Optical oxygen sensors are mainly based on the principle of luminescence quenching. The research focuses on the development of the fiber sensor with ultrathin polymer nanosheets assisted with the Langmuir-Blodgett technique. Amphiphilic copolymer containing platinum-porphyrin was synthesized by radical polymerization. A plastic optical fiber was successfully coated with the polymer nanosheets. The luminescence intensity of the nanosheet significantly changes as a function of oxygen concentration at emission wavelength of 660 nm. A linear relationship between 4% and 40% of $[O_2]$ was obtained, indicating that the p(DDA/PtTPP) is a good material for oxygen sensing. We also successfully prepared the sensing layers on the optical fibers and had measured the emission intensity of polymer nanosheets. The enhancement enables us to introduce either a phase-shift or time-dependent parameter to invent an accurate measurement method to detect the oxygen concentration in liquid.

12. 高分子ハイブリッド集積体の発光ナノデバイスの作製

一次元銀格子基板上に、Langmuir-Blodgett法を用いた高分子ナノシートと発光体としてCdSeナノ粒子を導入した発光ナノデバイスを作製し、その発光特性について検討した。特定の入射角から、P偏光もしくはS偏光の励起光を入射し、特定の測定角で発光を測定した。P偏光では、表面プラズモン共鳴により、銀格子基板近傍の電場増強が発生するため、銀格子基板近傍に配置したCdSeナノ粒子が選択的に発光し、S偏光では導波モードにより、高分子膜の中心付近の電場が増強されたため、膜中心付近に配置したCdSeナノ粒子の発光が選択的にみられた。この発光デバイスを用いることで、入射光の偏光を変化させることで発光を制御する、光スイッチへの応用が期待できる。

13. シルセスキオキサン含有コポリマーを用いた光界面改質

酸化シリコン(SiO_2)薄膜は絶縁性や O_2 バリア性などから電子材料や表面コート膜など様々な用途に広く用いられている。しかし、従来の熱酸化法やゾルゲル法は高温プロセスを要する場合があります、また膜の均一性が低いといった問題がある。本研究では、無機-有機ハイブリッド材料として注目されているかご型シルセスキオキサン(POSS)を含んだコポリマー薄膜にDeep UVを照射することで光界面改質を行った。

スピコート法によって作製したp(MA-POSS/MMA)薄膜にDeep UVを照射し、経過時間における変化を、FT-IR、XPS、接触角測定、触針式表面形状測定により観察した。FT-IR測定よりPOSSのかご構造に起因するピークの減少、 SiO_2 ネットワーク及びSi-OHに起因するピークの増加が見られた。接触角測定では、UV照射前 88° から照射5分で急激に減少し、照射120分で約 7° となった。膜厚は照射40分で80 nmから26 nmに減少しその後一定であった。XPSによる観察では、POSSのかご(Si_2O_3)を示すピークがUV照射により SiO_2 ネットワークを示すピークにシフトしたことが確認出来た。以上の結果よりp(MA-POSS/MMA)薄膜はUV照射により、POSSのかごの解裂と有機部位の分解が生じ、Si-O-Siネットワークからなる無機薄膜へと変化した事が確認出来た。

【研究活動報告】有機ハイブリッドナノ結晶材料研究分野

(2012.1～2012.12)

教 授 : 及川 英俊

准 教 授 : 笠井 均

助 教 : 小野寺 恒信

大 学 院 生 : 田川 典生, 内貴 博之, 林 武

幾田 良和, 野口 裕未, 鈴木 龍樹, 三浦 慧

本研究分野では、次世代フォトニック材料を目指して、有機ナノ結晶・高分子ナノ粒子の作製手法である「再沈法」を基盤技術にした π -共役系高分子と金属から構成されるコア-シェル型ハイブリッドナノ結晶の作製と物性-構造相関の解明、デバイス応用を想定したパターン基板上でのカプセル化有機ナノ結晶や高分子ナノ粒子などの配列制御とその光学特性評価に関する研究を主に推進している。さらに、金属ナノ粒子と半導体量子ドットとのハイブリッド化による表面プラズモン-励起子相互作用の解明、逆オパール構造や多孔質構造を有する高分子薄膜の作製とその光物性・誘電特性評価、有機ナノ純薬に関する研究も展開している。2012年における主な研究活動は以下の通りである。

1. 半導体量子ドットの発光特性における局在型表面プラズモン共鳴効果

蛍光性有機色素分子と比較して、半導体量子ドット(SQD)には、耐光性、狭い線幅の発光スペクトル、高い発光量子収率などの優れた特徴がある。また、励起子消滅過程を経て、単一光子発生を示し、量子暗号通信の光源としても期待されている。一方、金属ナノ粒子における局在型表面プラズモン共鳴(LSPR)が広範に研究されている。しかしながら、SQDの単一光子発生に及ぼすLSPR効果、励起子ダイナミクスについては未解明であり、モデル複合ナノ構造体を作製して詳細に解析した。

金属ナノ粒子(直径:40～50 nm)をシリカコート(膜厚:6～35 nm)し、シランカップリング剤により金属ナノ粒子とSQDの数平均が1:1のモデル複合ナノ構造体を作製した(図.1)。SQDとしてコア-シェル型CdSe/ZnSを用い、Hunbury-Brown/Twiss型光子相関法による二次の強度相関関数 $g^{(2)}(0)$ を解析した。

金ナノ粒子の場合、SQDの蛍光増強やブリンキングにシリカ膜厚依存性は無く、 $g^{(2)}(0)$ と蛍光強度との関係も緩い負の相関を示した。一方、銀ナノ粒子では、ブリンキングの膜厚依存性は同様に無いが、蛍光強度は明らかに増加し、膜厚に依存して $g^{(2)}(0)$ と蛍光強度は明瞭な負の相関を示した。すなわち、銀ナノ粒子とSQDの複合ナノ構造体は、高い蛍光強度と低い $g^{(2)}(0)$ という優れた単一光子発生挙動を示すことが明らかとなった。この挙動の差は、SQDの発光スペクトル($\lambda_{em} = 610$ nm)と金属ナノ粒子のLSPRスペクトル($\lambda(Ag) = 430$ nm, $\lambda(Au) = 520$ nm)との重なりで説明された。スペクトルの重なりが大きいとSQDからの発光過程にLSPRが相互作用し、蛍光の短寿命化と量子収率の増加を伴う。その結果、多励起子輻射と励起子消滅が競争関係となり、多光子発生となる。しかしながら、スペクトルの重なりが少ない銀ナノ粒子の場合は励起子消滅過程のみが進行し、単一光子発生となる。これらの成果を踏まえて、銀ナノ粒子集積膜とSQDの新たな複合ナノ構造体(図.2)を創製した結果、蛍光強度が20倍増強され、 $g^{(2)}(0) = 0.07$ (図.3)という、非常に高効率な単一光子源の実現に成功した。

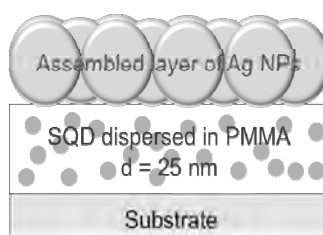


図.2 銀ナノ粒子集積膜-SQD複合ナノ構造体

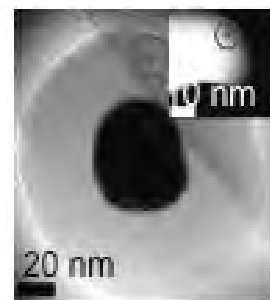


図.1 Ag/SiO₂-SQD複合ナノ構造体のTEM像

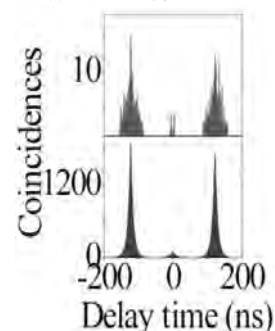


図.3 光子相関ヒストグラム:(上段)SQD、(下段)図.2における複合ナノ構造体

2. フォトクロミックナノ結晶の光機能性材料化

可逆的な光異性化反応を示すフォトクロミック物質は光メモリーや表示素子、光駆動アクチュエータなどへの応用が期待されている。ここでは、熱安定性にも優れているジアリールエテン (DAE) のナノ結晶化およびその高分子カプセル化による光機能性材料の創製を目指した。

「再沈—マイクロ波照射法」あるいは「閉環体DAEを造核剤として添加した再沈法」を用いた結果、サイズ制御されたDAEナノ結晶の作製に成功し、その結晶構造解析とともに、光消失スペクトルからフォトクロミズムを確認した。つまり、紫外光を照射したDAEナノ結晶は閉環体DAE分子に由来する吸収ピークが $\lambda_{\max} = 570 \text{ nm} \sim 585 \text{ nm}$ に出現し、その吸収ピーク位置は結晶サイズの減少とともに短波長側にシフトした。さらに、可視光照射により、可逆的に開環体DAE分子から構成させるDAEナノ結晶に逆変換された。このDAEナノ結晶におけるフォトクロミズムは可逆的に繰り返された。

さらに、ポリスチレン (PS) を用いたソープフリー乳化重合法によるカプセル化を行った結果、ほぼ単分散で真球状の試料が得られた (図.4)。モノマーと架橋剤の重量仕込み比は $\text{St:DVB} = 95:5$ 、重合開始剤はKPSで、カプセル層の厚さは多段階重合で制御した。基板上にPS-カプセル化DAEナノ結晶の集積膜を作製し、角度依存正反射光強度を計測した。その結果、回折角 $\theta = 33.5^\circ$ に鋭い回折光ピークを観測した。この回折角は、有効屈折率およびfccコロイド結晶構造を考慮したBraggの回折条件 (計算値: $\theta = 38.7^\circ$) をほぼ実験誤差範囲内で満たした。

このPS-カプセル化DAEナノ結晶集積膜に紫外光照射すると、 $\lambda_{\max} = 588 \text{ nm}$ に吸収ピークが出現し、フォトクロミズムを確認した。この可逆的なフォトクロミズムに伴い、回折光ピークも可逆的にシフトした。すなわち、紫外光照射による閉環体DAE分子の生成により、有効屈折率は低下し、回折角は低角側にシフトする。引き続き、可視光照射によるフォトクロミズムにより回折角は基に戻った (図.5)。すなわち、この集積膜が光スイッチング機能を有していることを実証した。

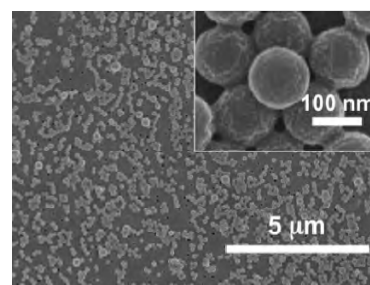


図.4 PS-カプセル化DAEナノ結晶のSEM像

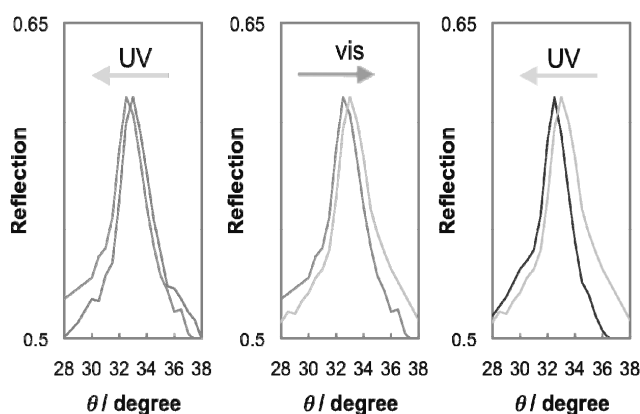


図.5 PS-カプセル化DAEナノ結晶集積膜におけるフォトクロミズムによる回折角の可逆的シフト

3. ナノ純薬の創製とその医療応用

難水溶性薬剤成分のみからなるナノ粒子、「ナノ純薬」の創製を試みた。数十nm程度の薬剤ナノ粒子にはEPR効果による細胞浸透性の増大などが期待される。SN-38は非常に強い抗がん活性を示す難水溶性化合物であり、これまで水溶性置換基を導入したイリノテカンがプロドラッグとしてがん治療に用いられた。ここでは、逆に難水溶性をさらに付与するために、エステル結合、カルバメート結合をリンカーとするSN-38二量体を合成し、「再沈法」(良溶媒:DMSO)によりナノ粒子化を行った (図.6(a), (b))。抗がん活性評価を行った結果 (図.6(c))、イリノテカン分子よりもナノ粒子化することで、遙かに高い抗がん活性を示すことを明らかにした。

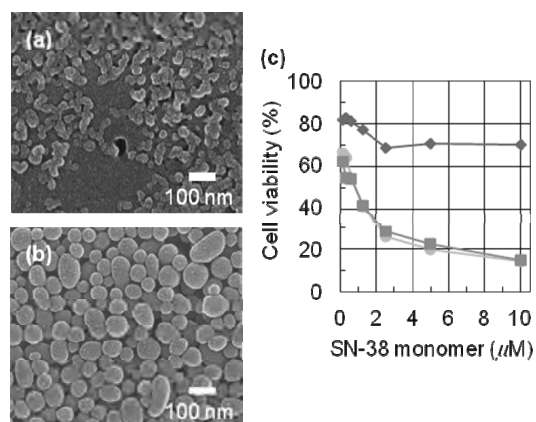


図.6 SN38二量体ナノ粒子: SEM像 (a) 50nm, (b) 100 nm, (c) 抗がん活性評価 (エステル結合 (●), カルバメート結合 (■))

【研究活動報告】ハイブリッド炭素ナノ材料研究分野 (2012. 1～2012. 12)

教 授：京谷 隆
 准 教 授：西原 洋知
 助 教：干川 康人，糸井 弘行（研究特任）
 客員研究員：安 百鋼（2012.9.21～）
 産学官連携研究員：Somlak Ittisanronnachai（～2012.12.31），
 Raul Berenguer-Betrian（～2011.3.31），
 李 莉香（2012.9.21～）

教育研究支援者：Alberto Castro Muniz

大 学 院 生：柏原 進，岩村 振一郎，伊藤 仁，Khanin Nueangnoraj，
 石井 孝文，小野 良貴，粕壁 隆敏，込山 拓，
 後藤 圭司，小林 俊介，山本 格久

学 部 学 生：大嶽 文秀，多和田 華子

本研究分野では、ナノ空間を材料合成の場とし、ナノカーボンをはじめとする種々の無機ナノ材料・無機複合材料の設計と開発を行っている。ナノ空間のサイズや形をナノレベルで精密に制御することで、高度に構造制御された材料を合成し、機能性ナノカプセルや、エネルギー貯蔵材などとして利用する応用研究を進めている。2012年の研究活動は以下のように概括される。

1. 垂直配向した炭素ナノ細孔を用いた酵素電極の作製とバイオ燃料電池への応用

酵素を触媒として利用するバイオ燃料電池は、コンパクトかつ低環境負荷で安全なエネルギーデバイスとして注目を集めている。近年、高い電流密度を得るために、多数の酵素を担持できる多孔質炭素が酵素電極の担体として注目されている。本研究では、規則的に垂直配向したナノ細孔を持つ炭素被覆アルミニウム陽極酸化皮膜(CAAO)のナノ細孔に、フルクトースデヒドロゲナーゼ(FDH)及びビリルビンオキシダーゼ(BOD)をそれぞれ固定化することで酵素電極を作製し、これらを用いたバイオ燃料電池としての応用を検討した（図1）。

酵素反応やpH調整で負に帯電させたFDH及びBODを電気泳動によりそれぞれのCAAOナノ細孔内に固定化した。200 mMのD-フルクトース溶液中のサイクリックボルタムメトリー(CV)から、FDH固定化CAAO電極では、+0.6 Vにかけて電流値が上昇し、また、BOD固定化CAAO電極では、酸素のバブリングによ

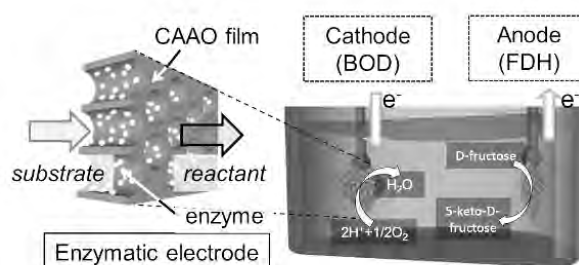


図1. 酵素電極とバイオ燃料電池の構成

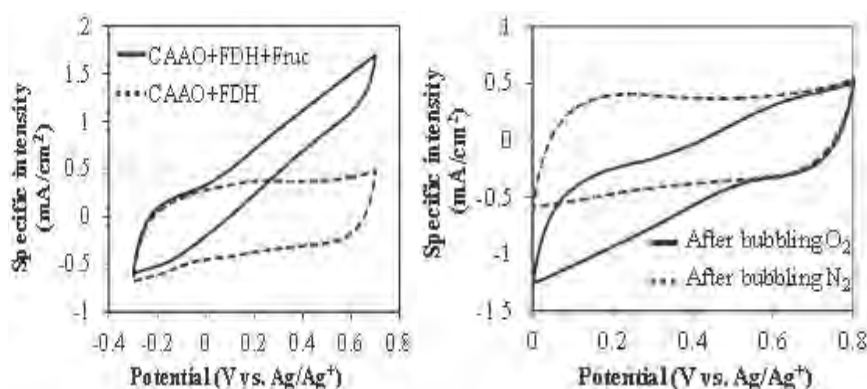


図2. FDH(左)及びBOD(右)固定化酵素電極のCV曲線

付近で負の電流が生じることが確認された(図2)。このことから、固定化されたそれぞれの酵素は CAAO ナノ細孔内で基質と反応し、炭素膜の集電体に直接的に電子を伝達していることが示された。これらの電極を組み合わせで作製したセルは、200 mM の D-フルクトース溶液中で 0.3 V 付近で最大の電流出力($60 \mu\text{W}/\text{cm}^2$)を示し、バイオ燃料電池として作動することも確認できた。

CAAO の垂直ナノ細孔は細孔径や長さを精密に制御できることから、電極内への反応物の物質輸送に最適なナノ細孔構造を探索が可能になり、今後、更に優れたバイオ燃料電池の開発に展開できる。

2. カーボンナノ試験管のナノ空間を利用したアミロイド線維形成の抑制

アルツハイマー病の原因となる直径十数ナノメートルのアミロイド線維は、アミロイド $\beta(\text{A}\beta)$ が生体内でミスフォールディングによって形成することが知られている。近年、 $\text{A}\beta$ と相互作用する様々なナノ材料を添加することでアミロイド線維化を抑制するための研究が盛んに行われている。本研究では、均一なナノ空間を持つカーボンナノ試験管(CNTTs: 内径 25 nm)を用いて、ナノ空間における $\text{A}\beta$ の線維形成の抑制効果を調べた。

一次元ナノ細孔を持つアルミニウム陽極酸化(AAO)皮膜表面をアセチレン CVD により炭素被覆し、外表面炭素を酸素プラズマで除去後に AAO をアルカリで溶解除去することで CNTTs を作製した。pH7.4 のリン酸緩衝液中に $\text{A}\beta$ を溶解させ、CNTTs を加えてから 1~3 日間のアミロイド線維形成過程を透過型電子顕微鏡(TEM)観察と、線維形成の検出に用いられるチオフラビン T の蛍光測定によって調べた。

図3(a)の TEM 像より、 $\text{A}\beta$ を溶解させてから 2 日後のリン酸緩衝液中において、無数の線維形成物が観察された。一方、CNTTs を添加したリン酸緩衝液中では、図 3(a)のような線維形成は見られなかった。図 3(b)の TEM 像から、CNTTs の内部に扁平状の凝集体が内包されている様子が確認されたが、CNTTs のナノ空間内には図 3(a)のような線維形成物は観察されなかった。このことから、リン酸緩衝液中の $\text{A}\beta$ モノマー、あるいは線維化前の $\text{A}\beta$ オリゴマーは CNTTs 内へ吸着され、かつ CNTTs のナノ空間内で線維化が抑制されていることが示された。

図3(c)にアミロイド線維形成に伴うチオフラビン T の蛍光強度の時間変化を示す。蛍光強度が急激に上昇していることから、リン酸緩衝液中での $\text{A}\beta$ の線維化は 2 日後から急激に進んでいることが分かる。一方、CNTTs を添加した $\text{A}\beta$ 溶解リン酸緩衝液では、2 日後の蛍光強度も $\text{A}\beta$ 溶解直後と殆ど変わっていなかった。これは TEM 観察において CNTTs 添加溶液中では線維形成物が観察されなかった結果を裏付けている。3 日後の蛍光強度は、一部の試料では上昇が見られたものの、他の複数の試料では開始前と変わらなかった。すなわち一部の蛍光強度の上昇は、CNTTs 内に入らなかった $\text{A}\beta$ の線維化が進んだためと考えられるが、CNTTs の添加効果により、アミロイド線維形成の開始時間を大幅に遅くすることができることが示された。

本研究により、CNTTs のナノ空間内に $\text{A}\beta$ を閉じ込めることでその線維化が抑制できることが示された。CNTTs の内表面は表面修飾により様々な有機官能基を導入することができる。従って、 $\text{A}\beta$ との強い相互作用を持つような表面に機能化することで、更に効果的なアミロイド線維の形成を抑えるナノ材料の創出が期待できる。

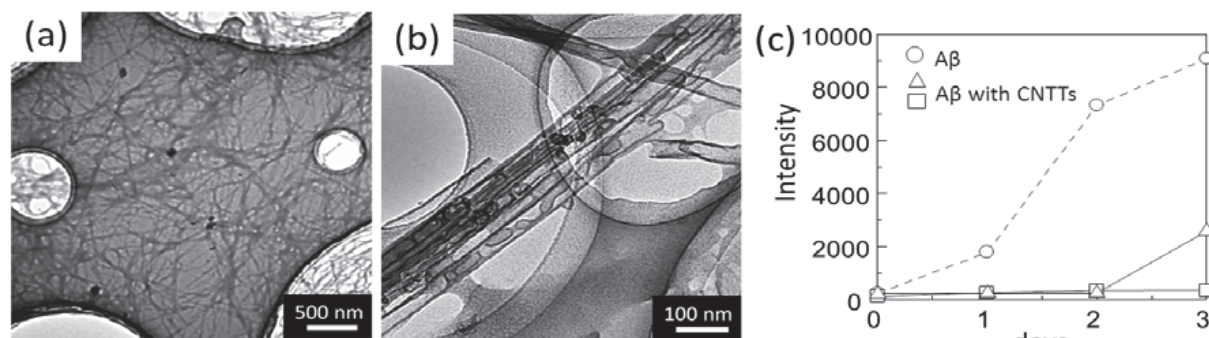


図 3. (a) $\text{A}\beta$ 溶解 2 日後のリン酸緩衝液中の形成物及び(b) CNTTs 添加 $\text{A}\beta$ 溶解 2 日後のリン酸緩衝液中に分散させた CNTTs の TEM 像 (c) $\text{A}\beta$ 溶解 3 日までの蛍光強度変化

【研究活動報告】 ハイブリッド材料創製研究分野 (2012.1~2012.12)

教 授：芥川 智行

助 教：武田 貴志, 星野 哲久, 菊地 毅光

大学院生：高橋 仁徳, 吉井 祐弥, 田村 駿作,
 宍戸 勇太, 小林 崇幸, 遠藤 真奈美

学部学生：市川 順一, 佐藤 匡宏

本研究分野では、有機分子の設計自由度に着目した分子集合体の多重機能の構築および無機錯体とのハイブリッド化を試みている。有機合成化学、錯体化学、物性化学の手法を用いて、導電性・磁性・強誘電性の観点から、分子性材料の電子・スピン構造や動的な運動自由度を設計し、その集合状態と機能性を制御する事で、マルチファンクショナルな分子性材料に関する研究を行っている。2012 年度の研究活動の中から2つの研究実施例を以下で紹介する。

1. 分子ローター構造を有する有機半導体の創成

絶縁性の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩に $(m\text{-FAni}^+)$ (dibenzo [18]crown-6)分子ローター構造を導入した有機強誘電体の開発を既に報告している。本研究では、フッ素基を導入した (fluoroanilinium⁺)([18]crown-6) 型の Rotator-Stator 構造を導電性の $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 塩に導入し、分子回転運動と伝導性および磁性カップリングに関する検討を行った (図1)。

Anilinium (Ani^+)と fluoroanilinium (FAni^+)をカチオンとする導電性の 1:3 塩の結晶構造と物性を評価したところ、 $(p\text{-FAni}^+)([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ (**1**)および $(\text{Ani}^+)([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ (**2**)において、カチオンの分子回転運動と連動した伝導性および磁性の変化が観測された。結晶 **1** のユニットセルの a 軸投影図 (図2 a) から、カチオンとアニオンが c 軸方向に層状に配列し、伝導性を担う $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ 層は ab 面内で A, B および C 分子からなる三量体を形成していた。また、 ab 面内における $(p\text{-FAni}^+)([\text{18}]\text{crown-6})$ カチオン配列から (図2 b)、隣接するフッ素基の双極子モーメントを相殺する分子配列が観測された。 $p\text{-FAni}^+$ カチオン間には、大きな立体障害が存在せず、分子回転運動のポテンシャルエネルギー計算からも、回転エネルギー障壁が $\sim 150 \text{ kJmol}^{-1}$ であり、分子回転運動の存在が示唆された。一方、オルトやメタ位にフッ素基を導入した $(o\text{-FAni}^+)([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ (**3**) や $(m\text{-FAni}^+)([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ (**4**) 結晶では、フッ素基間の立体反発により、カチオンの分子回転運動は存在しなかった。

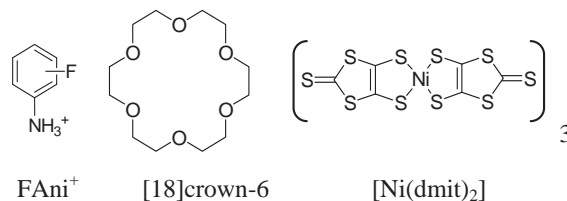


図1. 導電性の $(\text{FAni}^+)([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ 結晶中への分子ローター構造の導入。

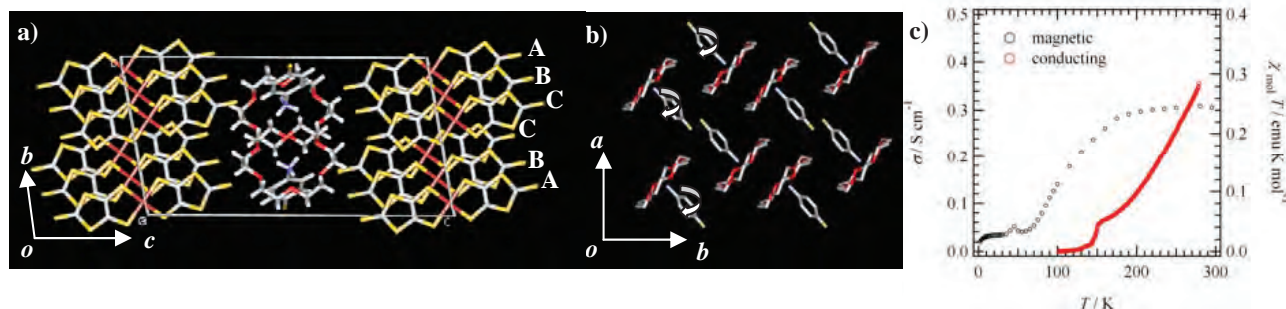


図2. $(p\text{-FAni}^+)([\text{18}]\text{crown-6})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3$ 結晶 (**1**) の $T = 100 \text{ K}$ における結晶構造と伝導性および磁気物性。a) ユニットセルの a 軸投影図。b) ab 面内における超分子カチオン配列。c) 伝導度 (σ, Scm^{-1}) と磁性 ($\chi_{\text{mol}} T, \text{emu K mol}^{-1}$) の温度依存性。

単結晶試料の伝導度の温度依存性は、全ての結晶で半導体的な温度依存性を示し、その室温伝導度は $0.2\sim 6\text{ Scm}^{-1}$ であり、活性化エネルギーは $70\sim 100\text{ meV}$ 程度であった (図 2 c)。一方、磁化率の温度依存性では、分子回転運動の有無に関係した特徴的な変化が出現した。分子回転運動の存在しない **3** と **4** では、一次元ハイゼンベルグ反強磁性鎖モデルで再現可能な磁性が出現し、分子回転運動の存在する Ani^+ と $p\text{-FAni}^+$ を含む結晶 **1** と **2** では、 $\sim 150\text{ K}$ に磁化率の極大を示し、既存の磁気モデルを用いたフィッティングでは測定結果の再現が困難であった。結晶 **2** では、 $\chi_{\text{mol}}T$ 値が減少する 150 K 付近で伝導度の不連続な低下が出現し、 $[\text{Ni(dmit)}_2]$ 層に存在する伝導キャリアが $p\text{-FAni}^+$ カチオンの分子回転運動による影響を受け、伝導電子の局在—非局在性との相関が表れたと考えられる。

2. Mn_{12} 核単分子磁石への分極反転ユニットの導入

$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ に代表される単分子磁石の磁気物性が活発に研究されている。一方、我々は、結晶中の分子回転運動に着目した分子性強誘電体の開発を試みている。以上の背景から、分子回転ユニットを、 Mn_{12} 核単分子磁石に導入する事で、磁気緩和と誘電緩和が連動した新規な多重機能性材料を創成する事を目的に本研究を実施した。

典型的な単分子磁石である $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ における有機配位子を、極性配位子である *m*-fluorobenzoate (*m*-FBA) およびジフルオロメチルアセテート (CHF_2COO) にした、 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{m-FBA})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**5**) および $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CHF}_2\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**6**) を作製し、その結晶構造・磁化率・誘電率の測定を試

みた。**6** の単結晶 X 線結晶構造解析より、ディスク状の $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ ユニットに対してアキシアル位とエクソリアル位に、それぞれ 8 個の CHF_2COO 配位子が確認された。 CHF_2COO 基には、 CHF_2 基の配向に関するディスオーダーが観測された (図 3a)。一方、*m*-FBA アニオンを配位子とする結晶 **5** においても同様な分子構造が観測され、フッ素基に配向のディスオーダーが見られた。隣接する *m*-FBA 分子間の立体反発を考慮すると、結晶中における *m*-FBA の分子回転運動は存在しないと結論できる。

結晶 **6** の $T = 1.8\text{ K}$ における磁化曲線は、単分子磁石に特徴的なステップ状のヒステリシスを示し、スピン最配向の活性化エネルギーと緩和時間は、 49 cm^{-1} と $3.4 \times 10^{-8}\text{ s}$ であった (図 3b)。一方、結晶 **6** の誘電率の温度一周波数依存性では、 $\sim 100\text{ K}$ (X-緩和) と $\sim 220\text{ K}$ (Y-緩和) に ϵ_2 のピークが出現し (図 3c)、また対応する温度で ϵ_1 の異常が観測された。X-緩和と Y-緩和の活性化エネルギーは、それぞれ 12 と 66 kJmol^{-1} であり、前者は結晶中に含まれる溶媒分子の運動、後者は CHF_2COO 配位子の分子回転運動に起因すると結論できる。一方結晶中の分子回転運動が存在しない結晶 **5** では、単分子磁石挙動は観測されたものの誘電緩和現象は出現しなかった。以上の結果より、 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CHF}_2\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ 結晶は、磁気緩和と双極子緩和が共存した新規な系であり、今後の多重機能性材料の創成のための重要な知見を与える分子性材料である。

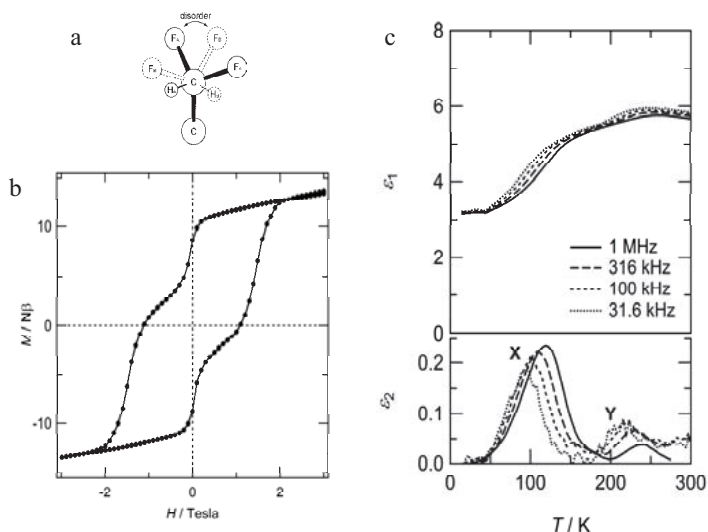


図3. 結晶**6**のa) CHF_2COO 配位子のフッ素基のディスオーダー、b) $T = 1.8\text{ K}$ における磁化—磁場ヒステリシス曲線とc) 誘電率の実部 ϵ_1 (上図)と虚部 ϵ_2 (下図)の温度—周波数依存性。

【研究活動報告】 光機能材料化学研究分野 (2012.1～2012.12)

教 授：中川 勝

准 教 授：杉原 興浩

助 教：久保 祥一, 尹 哲民(2012.1～2012.9)

研 究 員：Tan Freddy Susanto, 北原 郁恵(2012.8～)

補 佐 員：月館 義隆, 澤田 佐知子, 玉尾 有加,
善積 利佳子(2012.9～), 大沼 晶子(2012.12～),
菊地 英里(2012.12～)

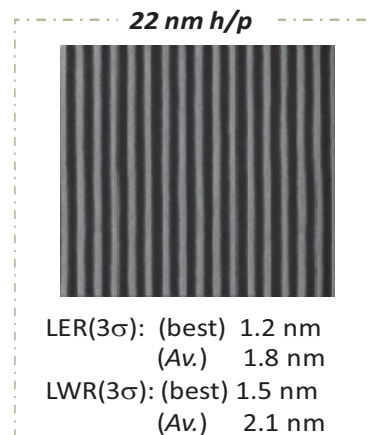
大 学 院 生：金子 周, 富岡 辰弥, 田口 怜, 伊東 駿也, 小林 翔,
上原 卓也

学 部 学 生：石戸 洋太, 中谷 顕史

本研究分野では、有機高分子と金属・無機物質の界面に関して、材料化学の視点から分子レベルで精密に制御し、新たな高分子光機能材料の創出や光による微細加工法の研究を行い、シングルナノからマイクロ領域の電子・光デバイスの創製を目指している。特に、微細加工法としては、パターンサイズとパターンニング面積を広範囲で両立でき、また、量産微細加工における次世代基盤技術として注目している、ナノインプリント技術を主軸に研究を展開し、先進ナノインプリント材料(離型促進分子層, 密着分子層, 量産用フォトポリマー, 電解めっきレジスト)の開発や、ナノインプリントリソグラフィデバイスの応用研究を進めている。2012年の研究活動としては、以下のように概括される。

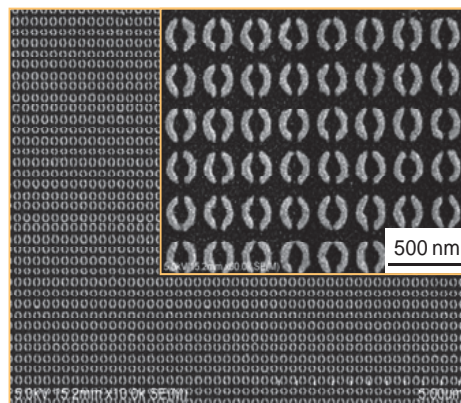
1. 低LER・離型剤フリーな新規レジスト材料の開発

前年度まで研究を続けてきた気相化学表面修飾法で製膜したフルオロアルキル基含有極薄離型分子層とアクリロイル基含有反応性密着分子層を用い、不充填欠陥を抑制できる凝縮性ガス1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパン(PFP)雰囲気での光ナノインプリント成型に適する光硬化性組成物を探究した。溶解度パラメータが $18-22 \text{ (J/cm}^3)^{0.5}$ の範囲にある有機化合物が特異的にPFPを吸収することを明らかにした。溶解度パラメータ $26 \text{ (J/cm}^3)^{0.5}$ のジアクリレートモノマーがPFPをほとんど吸収しないことを明示し、本モノマーを主成分として含む光硬化性組成物NL-SK1から、ハーフピッチ 22 nm のレジストパターンの成型に成功した。測長走査型電子顕微鏡(CD-SEM)からLine-Width-Roughness (LWR)(3σ)=1.5 nm, Line-Edge-Roughness (LER)(3σ) = 1.2 nmの最高値を示す形状特性に優れた低LER新規レジスト材料の開発に成功した(右図)。水晶振動子マイクロバランス法から光硬化性組成物の薄膜のPFP吸収挙動を調べた結果、光硬化性組成物NL-SK1の薄膜ではPFPの吸着分子層が約2秒で形成され、PFP雰囲気から大気下に戻すと、PFP分子が可逆的に脱着することがわかった。すなわち、光硬化性組成物界面にPFP吸着分子層が形成され、モールド表面の離型分子層と接触したときに液体潤滑層として働く離型メカニズムが存在することを提案した。溶解度パラメータによる各モノマー間での相溶性を考慮することで、表面エネルギーを低下させる偏斥剤、偏斥剤の溶解性と偏斥挙動を促進する偏斥助剤を添加した光硬化性組成物を研究した。その結果、未修飾のシリカモールドで成型できる離型剤フリーな新規なレジスト材料の開発に成功した。



2. ナノインプリントリソグラフィによる金属ナノマテリアルの作製と光学素子への展開

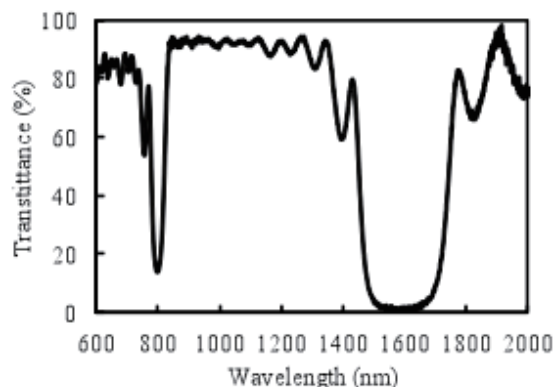
金属とレジスト高分子との界面をベンゾフェノン含有光反応性単分子膜で化学的に密着性を向上させることを特徴とする、独自の熱ナノインプリントリソグラフィ法を開発してきた。本年度の研究では、湿式エッチングでのサイドエッチングに応用することで、金属薄膜の数マイクロの線幅をサブミクロンサイズに均一に微細化することに成功し、マイクロサイズで作製したモールド原版からサブマイクロの金属配線パターンを作製する方法論の提示、具体的に、高透明性・低抵抗率を示す透明導電膜の量産化法を論証した。電解めっきに応用することで、線幅100 nmの金の析出制御が行えることを示し、フィルムエレクトロニクス用バンプ電極、メタマテリアルの一つの候補となっているスプリットリング共振器アレイの作製に成功した。ベンゾフェノン部の光グラフト反応で形成される膜厚数nmのグラフト高分子層が電解析出において優れた遮蔽効果を示すことを明示した。また、イオンミリングのドライプロセスと組み合わせることで、右図のような線幅50 nmのスプリットリング共振器アレイの作製に成功し、可視光領域での光学特性について詳細に検討を進めるための基盤技術の確立ができた。



3. 低屈折率有機-無機ハイブリッド材料の創成と光デバイス応用

光学用有機-無機ハイブリッド材料は、広範囲の屈折率の制御が可能な透明材料として期待されている。これまでは主に高屈折率ハイブリッド材料の開発例が多く、低屈折率材料の開発は僅少である。本研究では、屈折率が小さな中空構造を有するシリカナノ粒子の表面を異なる反応性シランカップリング剤で修飾し、光硬化性樹脂と混合した光硬化性ハイブリッド材料を調製し、光照射により得られた硬化薄膜の光学特性を測定し、高反射率多層膜フィルターへの応用を行った。

表面修飾中空シリカナノ粒子の含有量を高濃度にするすることで、ハイブリッド材料の屈折率が低下し、濃度60wt%で1.381の低屈折率を実現した。また、本材料は全フッ素系樹脂と異なり、スピンコートと光硬化のみによって積層化が簡便に実現できることから、光硬化性高屈折率ハイブリッド材料(屈折率1.774)との交互積層による誘電体多層膜フィルターを作製した。膜厚を調整した24層の交互積層膜で、右図のように波長1550nm帯の通信波長をカットできるフィルターを実現できた。大きな屈折率差を示す光硬化性の低/高屈折率ハイブリッド材料を用いることで、少ない積層数で簡便に多層膜フィルターを作製することができた。また積層膜の断面SEM像より、両ハイブリッド材料薄膜がインターミキシングなく積層化できていることが明らかとなり、本ハイブリッド材料は、簡便なプロセスでフィルターを実現できる材料として有望である。



【研究活動報告】 自己組織化高分子材料研究分野 (2012. 1～2012. 12)

教 授 : 下村 政嗣

准 教 授 : 藪 浩

助 教 : 平井 悠司

博士研究員 : 室崎 喬之

大 学 院 生 : 山崎 英数, 齊藤 祐太, 神野 達哉, 阿部 賢太郎
金原 雅晃, 松永 光由

学 部 学 生 : 亀井 潤, 佐藤 浩喜

本研究分野では、自己組織化ソフトマテリアルの作製と機能、その応用について研究活動を行っている。2012 年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 自己組織化ハニカムフィルムとそのバイオメテックス応用に関する研究

我々の研究室では、自己組織化を利用したハニカム状多孔質膜と、ハニカム状多孔質膜を鋳型として用いることで、マイクロレンズアレイが作製できることを報告している。本研究ではこのマイクロレンズアレイと水上展開法を用いた単層コロイド結晶の配列を利用することで、蛾の目のような集光特性や無反射特性、超撥水性を有する基板の作製を試みた。図1(a)にハニカム状多孔質膜を利用して作製されたマイクロレンズアレイの SEM 像を示す。六方最密充填した半球状のマイクロレンズアレイが形成している様子が観察できる。図1(b)にはマイクロレンズ表面に単層のコロイド結晶を配列させた後の SEM 像を示す。マイクロレンズ表面に単層できれいに 200 nm のコロイド粒子が配列している様子が観察でき、さらにドライエッチングによって表面を削ったところ、コロイド粒子は突起状に変化した(図1(c))。これらの表面で水滴の濡れ性を測定したところ、ドライエッチング後のサンプル表面は超撥水性を示し、さらにその集光特性についてもマイクロレンズアレイの集光特性を維持していることが確認された。

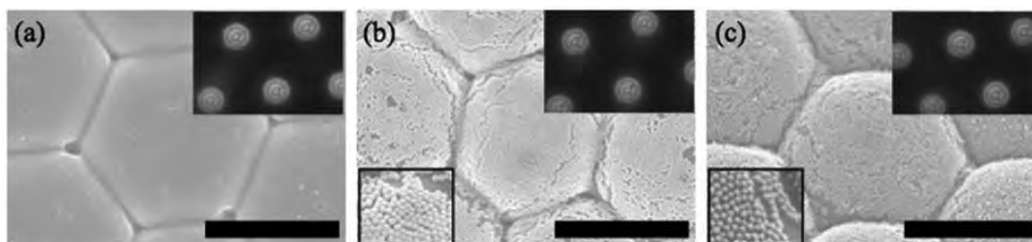


図 1. (a) マイクロレンズアレイ、(b) マイクロレンズアレイ上に微粒子を配列後、(c) エッチング後の SEM 像。左下の挿入図は拡大図。右上の挿入図は集光している様子を示す。(Bar; 5 μm)

2. 自己組織化ハニカム状多孔質膜を用いた海洋付着生物に対する防汚材料の作製

フジツボをはじめとする海洋生物は船底や漁網、臨海発電施設の冷却水取水口などに付着し深刻な汚損被害をもたらしている。従来用いられてきた有機スズ系防汚塗料は発がん性や内分泌かく乱作用を示す事が知られており、これに替わる低環境負荷型防汚材料の研究開発が急がれている。近年、サメ肌等の生物表面の幾何的性質から着想を得た防汚材料



図 2. フジツボ(*Amphibalanus amphitrite*)キプリス幼生の SEM 像 (Bar; 100 μm)

研究が進められてきている。しかし表面微細構造の作成にはフォトリソグラフィー等の高コストな手法や複雑なプロセスが必要である。これまでに我々は水滴を鋳型とする自己組織化プロセスを利用したハニカム状多孔質膜の作製に成功している。本研究では、自己組織化による作られた微細ハニカム・ピラー両構造表面においてフジツボの付着期幼生(キプリス幼生)の着生挙動について調べた。

着生試験の結果、フジツボの着生はハニカム表面の場合、口径サイズが増加するにつれ減少し、ピラー構造の場合には防汚効果はほぼ見られない事がわかった。この事から防汚効果にはキプリス幼生の感覚器官のサイズ(約 $15\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$)が関係している事が考えられる。キプリス幼生は付着前に感覚器官を用いて付着基質表面を探索する行動を取る事が知られている。キプリス幼生探索行動時の動態追跡による解析より、ハニカム表面ではピラー構造に比べ探索行動時の速度が低く、距離が短い事がわかった。以上の結果からハニカム表面では探索行動が阻害された事により結果的に他表面に比べ着生が少なくなったものと推測される。

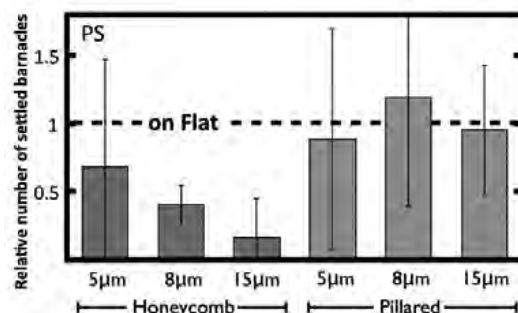


図3. 各孔径のハニカム、ピラー構造表面におけるキプリス幼生の規格化着生数(平滑面の場合が1).材質は全てポリスチレン

3.金属ナノ粒子-ポリマーコンポジット微粒子集積体の作製

ポリマー溶液に貧溶媒を加え、良溶媒を蒸発除去する事によりポリマー微粒子を得る自己組織化析出法(SORP法)を用いて、ブロック共重合体やポリマーブレンドから内部構造を持つポリマー微粒子の作製を行ってきた。また、ポリマー被覆した無機ナノ粒子と内部構造を持つポリマー微粒子のコンポジットを作製する事により、電磁場に反応する機能性コンポジットナノ粒子の創製を行っている。

疎水性官能基で被覆されたシリカ粒子と疎水性ポリマーのコンポジット粒子をSORP法を用いて作製したところ、疎水性ポリマーの末端基に親水性の官能基がついたものを用いた場合にのみ、シリカ粒子とのコンポジット微粒子が得られる事を見いだした。図4(a)はシリカ粒子と末端アミノ基で修飾したポリスチレンとシリカ粒子のコンポジット微粒子の走査型電子顕微鏡像であり、粒子表面にシリカ粒子がヘキサゴナルに配列している様子が観察された。さらに、末端アミノ基化したポリスチレン(PS-NH₂)、ポリイソブレン(PI)およびシリカ粒子から成るコンポジット微粒子を作製したところ、PS-NH₂相とPI相が半球ずつを占めるヤヌス型微粒子が形成されており、PS-NH₂相にシリカ粒子が選択的に導入されていることが明らかとなった(図4(b))。以上の結果から、シリカ粒子-ポリマーコンポジット微粒子の簡便な作製手法と内部構造制御の手法を確立した。

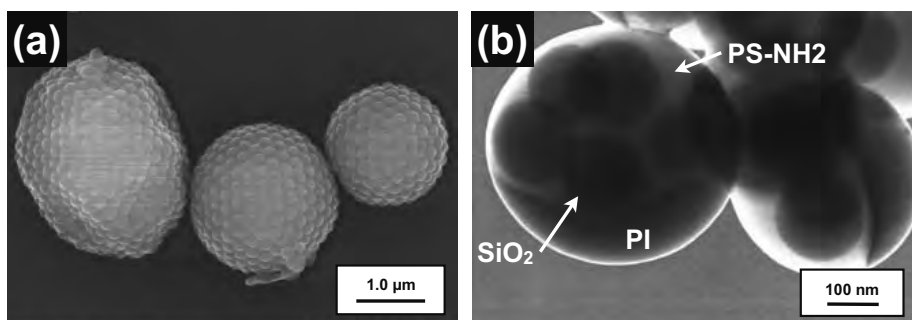


図4. シリカ-PS-NH₂コンポジット微粒子のSEM像(a)とシリカ-PS-NH₂-PIコンポジット微粒子の走査型透過電子顕微鏡像(b)。

【研究活動報告】 **活性反応場・合成研究分野** (2012. 1～2012. 3)
 無機固体材料合成研究分野 (2012. 4～2012. 12)

教 授：山根 久典
 准 教 授：山田 高広
 助 教：森戸 春彦
 大 学 院 生：高荷 直樹，門間 健司，
 石山 亮，木村 巧磨，長谷川 透

本研究分野では、活性金属反応場を利用した非酸化物系セラミックスや金属間化合物の合成および固相反応法による多元系新規無機化合物の探索と、それらの構造解析や特性評価について研究活動を行っている。2012 年の研究活動としては以下のように概括される。

1. Na-Si 融液を利用した Nb 板表面への NbSi₂ 被覆の作製

NbSi₂ は金属 Nb 単体よりも酸化されにくいことが知られている。これまでの研究で金属ケイ化物の粉末や焼結体の低温合成に効果があった Na-Si 融液を利用した合成法を用いて、Nb 板上への NbSi₂ 被膜作製を試みた。Nb 板を Na-Si 融液とともに 900～1200 K で 12～24 h 加熱することで、Nb 板上に約 20～130 μm の緻密な NbSi₂ 膜を作製することに成功した(Fig. 1)。この NbSi₂ 膜の厚さは、加熱温度により増加し、加熱時間の平方根に比例して増加したことから、Na-Si 融液中の Si の Nb への拡散反応によって NbSi₂ 膜が形成されたことが明らかになった。この NbSi₂ 膜は大気中 1700 K、10 h の加熱でも内部の Nb 板の耐酸化保護被膜として機能した。

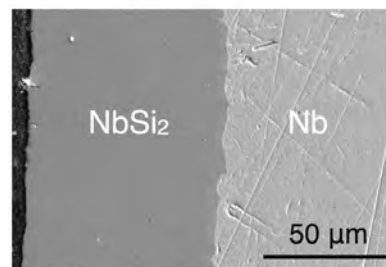


Fig. 1 SEM image of the cross section of the sample prepared by heating Nb plate in a Na-Si melt at 1200 K for 12 h.

2. Li や Na を利用した遷移金属炭化物の低温合成

Li および Na 融液に対する C の溶解度は、1073 K でそれぞれ約 5 mol% および 2.3×10^{-2} mol% と報告されている。Li や Na に溶解した C を遷移金属と反応させることで、一般に 1500 K 以上の高温で合成される遷移金属炭化物をより低い温度で合成することが期待された。Ti や Mo の遷移金属と C の混合粉末からなる成型体に Li や Na を加えることにより、TiC や Mo₂C の単相粉末試料が 1073–1173 K で合成された。この生成温度は固相反応法よりも 300～350 K 低い。また、ZrC、VC、NbC、TaC、Cr₇C₃、Mo₂C、および Mn₂₃C₆ の生成が Li や Na を加えることで促進された。一方、Hf、W、Re、Fe、Ru-C 系では、金属炭化物の生成に対する Li や Na を加えた効果はほとんど認められなかった。金属炭化物の生成に関する熱力学的な考察から、Li を用いた合成では主に Li₂C₂ が、Na の場合では Na 融液に溶解した C と遷移金属との反応が、金属炭化物の生成に関与したと考えられた。

3. 新規スズ化物 Na₂MgSn の合成と結晶構造および熱電特性

熱と電気のエネルギーを互に変換する熱電材料の重要性は、エネルギーの有効利用の観点より、今後さらに高まると考えられる。本研究では新規熱電材料の開拓を目指して、資源的に豊富な元素で構成される

Na-Mg-Sn 系で物質探索を行ない、新規スズ化物 Na_2MgSn を合成した。単結晶X線構造解析により、その結晶構造は、六方晶系($P6_3/mmc$)、格子定数 $a = 5.0486(11) \text{ \AA}$, $c = 10.095(2) \text{ \AA}$ で、Fig. 2 に示すように Mg と Sn 原子で構成される $^2_\infty[(\text{MgSn})^2]$ ハニカム格子層が Na 原子を挟んで c 軸方向に積層した Li_2CuAs 型の結晶構造であることを明らかにした。電気抵抗率 ρ は 100 K で $9.6 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ であり、この値は温度の上昇とともに徐々に増加し、360 K で最高値 $10.4 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ を示した後、温度の増加とともに減少(635 K で $4.1 \text{ m}\Omega \text{ cm}$)した。ゼーベック係数 S は 300 K で $+390 \mu\text{V K}^{-1}$ を示し、温度の上昇とともに減少(430 K で $+148 \mu\text{V K}^{-1}$)した。 S^2/ρ より求められるパワーファクターの最大値は $1.5 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ (300 K)で、この値は、高特性の熱電材料として知られる Bi_2Te_3 の値($4 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$, 室温)の約 40 %であった。

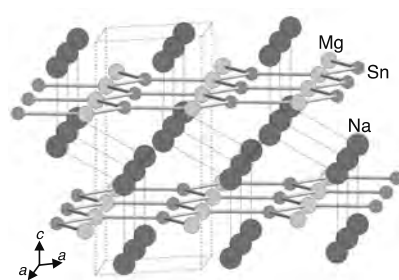


Fig. 2 Schematic drawing of the crystal structure of Na_2MgSn .

4. ナトリウムホウ炭化物 NaB_5C の合成と特性評価

Albert ら(1999)が報告したナトリウムホウ炭化物 NaB_5C は、軽量構造材料および高温熱電材料として利用できる可能性がある。本研究では、B と C の混合粉末成型体を Na 蒸気中 1173 K で加熱することで、Fig. 3 に示すように加熱前の成型体の形状を保持した NaB_5C のバルク体を作製することに成功した。このバルク体のかさ密度は 1.51 Mg m^{-3} で、 NaB_5C の理論密度 2.16 Mg m^{-3} の約 70 %であった。さらに室温 3 点曲げ試験で、約 75 MPa の曲げ応力が測定された。温度の上昇とともにバルク体の電気伝導率は減少し、正の値のゼーベック係数は増加する傾向を示した。熱伝導率は温度に対してあまり変化せず、 $2.0 \sim 2.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。これらの値から無次元性能指数 ZT を算出したところ、Fig. 4 に示すように温度上昇にともない ZT の値は増加し、973 K で 0.09 となった。 NaB_5C と同型構造である CaB_6 や SrB_6 が n 型であるのに対し、 NaB_5C は p 型であった。

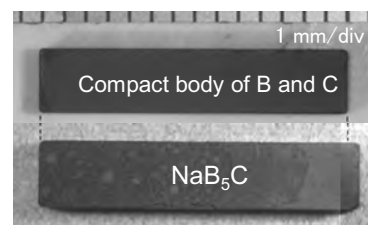


Fig.3 Photographs of the compact body of B and C, and NaB_5C bulk sample.

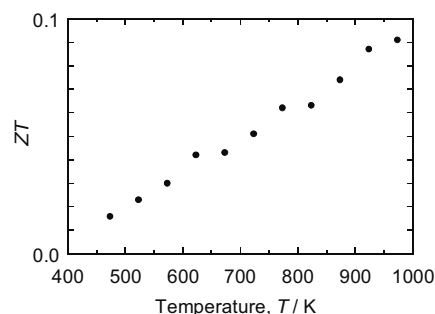


Fig.4 Temperature dependence of ZT for the NaB_5C bulk sample.

5. $(\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})(\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{0.7})_4(\text{N}_{0.8}\text{O}_{0.2})_6$ の結晶構造

Sr^{2+} と Eu^{2+} を含む新規酸窒化物 $(\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})(\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{0.7})_4(\text{N}_{0.8}\text{O}_{0.2})_6$ について電子線回折を行ったところ、基本反射は斜方晶系($a = 5.8061(5) \text{ \AA}$, $b = 37.762(3) \text{ \AA}$, $c = 9.5936(9) \text{ \AA}$)で指数付けすることができた。 $h = 2n + 1$ の条件の基本反射において、 b 軸方向にデフューズストリークが観察され、(010)面に平行で $[100]/2$ に変位ベクトルをもつ積層不整の存在が示唆された。X 線回折の基本反射データを基に、空間群 $Fdd2$ を選択し、結晶構造モデルを求めた結果、Fig. 5 に示すように Si_3N_4 四面体の二重層 $[\text{Si}_2\text{N}_4]$ と Sr/Eu の二重層 $[(\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})\text{Al}_{1.2}\text{Si}_{0.8}\text{N}_{0.8}\text{O}_{1.2}]_2$ が b 軸方向に交互に積層する基本構造が明らかにされた。

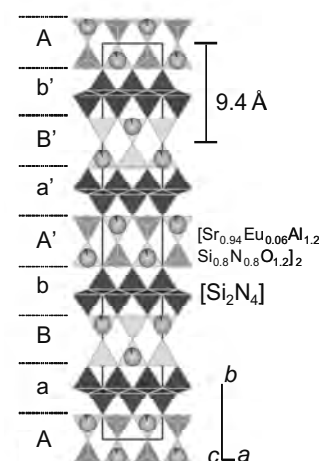


Fig.5 Crystal structure of $(\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})(\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{0.7})_4(\text{N}_{0.8}\text{O}_{0.2})_6$.

【研究活動報告】 金属機能設計研究分野 (2012.1～2012.12)

教 授：蔡 安邦
准 教 授：亀岡 聡
助 教：藤田 伸尚
技 官：大橋 諭
大 学 院 生：M2：小野寺 中，田中 怜，若林慧
M1：小柏 真，高瀬 栞奈，菌部 仁紀
研究教育支援者：山田 庸公

4月より大学院前期2年課程(工学研究科 材料システム工学専攻)小柏 真、高瀬 栞奈、菌部 仁紀の3人が院生として、山田庸公が研究教育支援者としてそれぞれ研究室に配属された。1月～2月に台北科技大学の王 錫福教授が客員教授として1ヶ月間研究室に滞在した。本研究分野における 2012年の活動を概括すると以下の通りである。

1. 準結晶分散 Mg-Cd-Yb 押出材の作製と機械特性

Mg-Cd-Yb 準結晶相と α -Mg 相(以下 Mg 相)は共晶反応により、典型的な共晶組織(ラメラ状、柱状)および両相による安定な界面が形成されることが分かってきた。共晶組成は $\text{Mg}_{68}\text{Cd}_{24}\text{Yb}_8$ 、共晶点は約 460°C である。本研究では、Mg-Cd-Yb 準結晶を分散させた Mg 押出材を作製し、電子顕微鏡(SEM、TEM)による組織観察と引張・圧縮試験による機械特性の評価を実施した。

$\text{Mg}_{92}\text{Cd}_6\text{Yb}_2$ 押出材では、Mg マトリックスの粒界に押出方向に沿って帯状に析出した準結晶相(凝集体、幅約 $1\mu\text{m}$ 、図1左)とMg粒内に析出した粒状の準結晶相(粒径:約 100nm 以下、図1右)が確認された。Mg マトリックスと特定の方位関係が認められる準結晶粒もあり、Mg 相の c 軸と準結晶相の2回軸が並行等、これまでに報告した関係と類似している。

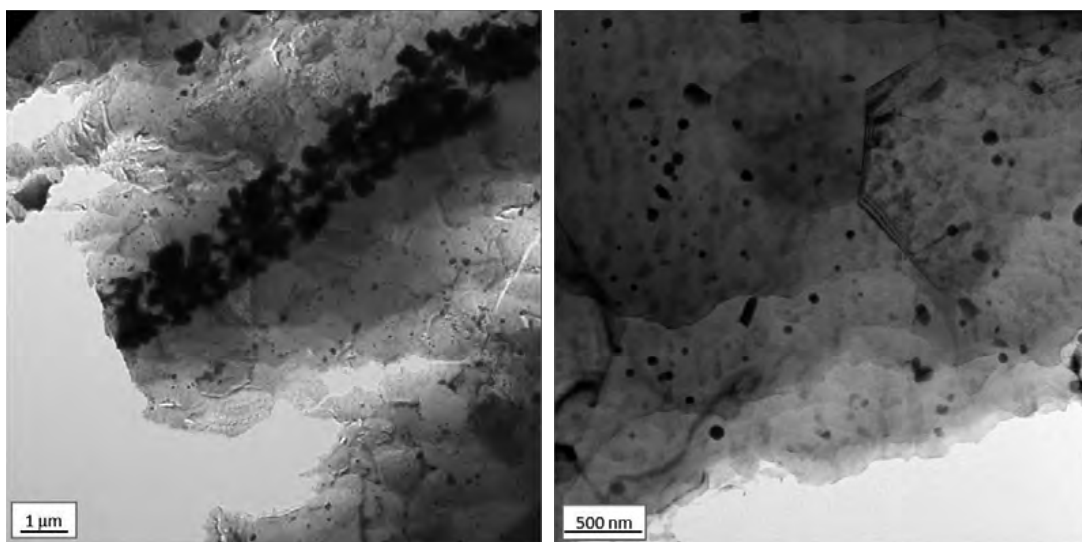


図1 $\text{Mg}_{92}\text{Cd}_6\text{Yb}_2$ 押出材の組織写真(TEM 明視野像)

引張強度は $\text{Mg}_{(100-4x)}\text{Cd}_{3x}\text{Yb}_x$ ($x=1\sim4$) の範囲で 270~366 MPa (0.2% 耐力は 235~310 MPa) まで変化し、準結晶相の量におよそ比例した。伸びは準結晶量に反比例するように約 2% ($x=4$) から 10% ($x=1$) まで変化した $x=4$ は準結晶相が面積比 (SEM 観察から換算) で約 30% も含まれる領域であるが、強度を保持しながらある程度の延性を示しており、これは準結晶相と Mg 相が安定な界面を形成することに一因があると推察される。圧縮試験においては、0.2% 耐力が 242~383 MPa ($x=1\sim4$) であり、引張試験よりわずかに高い傾向がみられた。通常、Mg 押出材では底面すべり優位に起因する集合組織のために引張強度 (0.2% 耐力) の方が圧縮強度 (0.2% 耐力) よりも高い値を示す。変形異方性による集合組織は、鍛造などの加工性を阻害する要因となるが、準結晶分散によってこれが緩和された可能性がある。Mg-Cd-Yb 準結晶の 2 回軸面が Mg 相の底面と良好な方位関係を持っており、安定な界面を形成していることを考えると、準結晶相が底面すべりを抑制する因子として寄与していると推論される。

2. ナノ結晶合金粒子の調製とCO酸化特性

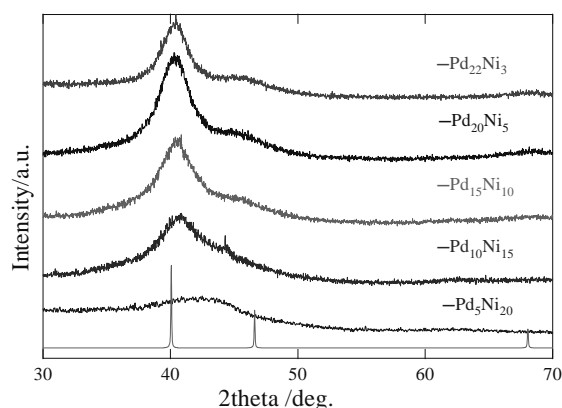


図2 各組成 Al-Pd-Ni 金属間化合物の leaching 後の XRD パターン

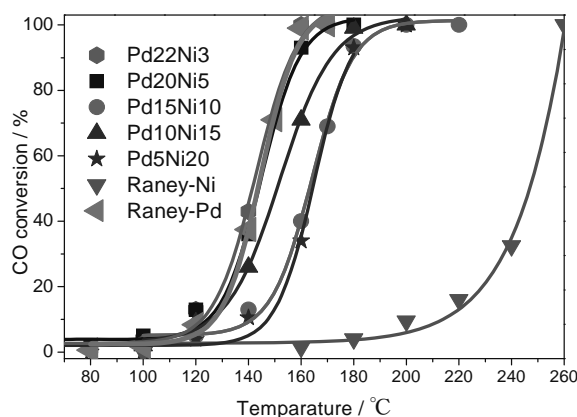


図3 各組成 Al-Pd-Ni 金属間化合物の (leaching 後) の CO 酸化特性

本年度のトピックは、Al 基 3 元金属間化合物 Al-X-Y を前駆物質としてアルカリ性水溶液で Al を選択的に溶出 (リーチング: leaching) させることで、残された X-Y 原子間の再構成に伴う合金化プロセス (金属間相互作用) を巧みに利用するナノ結晶合金粒子の調製法を確立したことである。この調製法のメリットは、従来の合金ナノ粒子の調製法のように金属塩や金属錯体などを使用しないため金属・合金化において構成金属の還元特性の制約を受けずに組成不均一やコア-シェル型ではない均一なナノ固溶体合金粒子が形成できる点である。また、もう一つのメリットは、金属種の塩や保護配位子などを除去するための熱処理プロセスを必要としないため、結晶粒径の成長やそれに伴う表面積低下が避けられる点である。この方法は、以前当研究室で開発した複雑構造を有する金属間化合物を前駆物質とした非平衡ナノ合金の調製法と合わせて従来法では実現できない新しいナノ結晶合金材料の調製法として大いに期待できる。

代表例として、図 2 に 3 元系金属間化合物 Al-Pd-Ni ($\text{Al}_{75}\text{Pd}_{25-x}\text{Ni}_x$; $x=0$) を前駆物質として NaOH 水溶液でリーチング処理した場合の各試料の XRD パターンを示す。いずれの場合にも Al が選択的に溶出し、母相合金の構造パターンは完全に消失し、ブロードな FCC 構造パターンが現れた。この結果は、Ni 組成が大きくなるのに従い回折ピークが高角度側にシフトしていることから Pd-Ni の固溶体が形成されていることを示している。一方、これらの触媒特性を調べるために CO 酸化反応を行った。その結果、CO 酸化特性は Pd-Ni の組成比に依存して活性が変化していることから (図 3)、表面ならびにバルクともにほぼ均一な Pd-Ni 固溶体が形成されていることが確認できた。

3. アルミ基 F 型正二十面体準結晶に対する新しい近似結晶の創製及びその構造解析

アルミ基 F 型正二十面体準結晶 (*i*-Al-Cu-Fe, *i*-Al-Pd-Mn, etc) は第一世代の安定な準結晶(1987 年～)として広く知られているが、その構造的性質は依然として十分に解明されていない。通常、準結晶を構成する原子クラスタ及びその結合形態を明らかにするためには近似結晶を用いて構造解析を行うことが不可欠である。しかし、上記の準結晶に対しては安定な近似結晶の報告例が存在せず、原子クラスタの詳細を明らかにする為の実験的裏付けが得られていなかったことが構造解明を阻んできた。この状況を打開するために、我々は 2010 年から安定な近似結晶の探索とその構造解析を行って来たが、最近、正二十面体準結晶 *i*-Al₇₀Pd₂₀Mn₁₀ の Mn の代わり Cr と Fe を一定の比率で混合した場合に高次の近似結晶相(立方晶, $a = 40.5 \text{ \AA}$, Pa $\bar{3}$)が安定に形成することを発見し、X線結晶学を用いてこの物質を構成する基本クラスタ及びその配列形態を完全に決定することに成功した。この近似結晶は標準的な 3/2 近似結晶に対する 2×2×2 超構造と位置付けられる。

上記の近似結晶は二種類のクラスタ(擬 Mackay タイプ及び Bergman タイプ) から構成されており、各クラスタの中心座標は四種類の多面体(カノニカルセル)による長周期タイリングの頂点に対応づけられる。このタイリングの各頂点は正二十面体準格子に対する六本の基底ベクトルにより指数付けを行うことができ、その偶奇性がクラスタの種類に対応する(偶:擬 Mackay, 奇:Bergman)。この‘化学的配列秩序’はクラスタ同士の結合において幾何学的に誘起されており、これが準結晶においては F 型構造秩序の本質的な起源となっている。さらに、得られた近似結晶の構造に関する議論を一般的することにより、より多様な近似結晶の構造を系統的に記述できることが明らかになった。

我々は現在、新しい合金系を用いた近似結晶の探索を進めている。最近、Al₇₀Pd₂₀(Mo,Fe)₁₀においても 3/2 近似結晶に対する 2×2×2 超構造の形成を見出した。また、同一試料中に複数のタイプの近似結晶が含まれていることが電子線回折図形により示された。これらの近似結晶に対する構造解析が今後の課題である。

業績リスト

オリジナル論文

1. Growth of large-grain Ag–In–Yb icosahedral quasicrystals and approximant crystals, C. Cui, A.P. Tsai, J. Alloys & Compounds **536**(2912) 91-93.
2. Solidification of tin on quasicrystalline surfaces, A. Singh, H. Somekawa, Y. Matsushita, A.P Tsai, Philo. Mag. **92**(2012)1106-1128.
3. Dodecagonal tiling in mesoporous silica, C. Xiao, N.Fujita, K. Miyasaka, Y. Satomoto, O. Terasaki, Nature **487** (2012)349-353.
4. The atomic structure of the threefold surface of the icosahedral Ag-In-Yb quasicrystal, J. Phys.: Condens. Matter **24**(2012)445011.

解説,記事

1. 中間価数状態を持つ Yb 系準結晶の実現、綿貫 徹, 川名 大地, 町田 晃彦, 蔡 安邦, 放射光 No.3 Vol. **25**(2012)176-183.
2. 秩序とは何にかを問う“準結晶”、蔡 安邦, 科学 1月号 Vol. **82**(2012)21-25.

【研究活動報告】

環境無機材料化学研究分野 (2012.1～2012.12)

教 授：佐藤 次雄

准 教 授：殷 澍

助 教：董 強

大 学 院 生：李 慧慧，果 崇申，後藤 武弘，木村 健志，
田中 みゆき，呉 暁勇，登内 駿介，佐藤 雄一，
肴倉 太郎，阿部 健太郎，安達 陽平，

Le Thi Hang

学 部 学 生：今川 公恵，濱 久也

特別訪問研修生：Hasan Mehdi

ソフト化学反応によるセラミックスのパノスコピック(階層的)形態制御と環境調和機能の高度発現について研究しており、環境負荷の少ない水やアルコール等を反応溶媒とするソルボサーマル反応によるセラミックスのパノスコピック形態制御とその工学的応用に関する研究を行っている。

1. セリアのパノスコピック形態制御とマルチ機能

(1) 紫外線遮蔽機能:酸化チタンや酸化亜鉛に替わる安全・安心・高性能無機系紫外線遮蔽剤の開発を目的として、ソルボサーマル反応によるセリアの階層形態制御について検討した。酸化セリウムナノ粒子は光触媒活性が低く、可視光透明性に優れた紫外線遮蔽剤として既に利用されているが、凝集しやすく使用感の改善のため板状ミクロン粒子との複合化が必要であった。酸化セリウムの粒子サイズ及び形態制御を行い、サブミクロンとミクロンサイズレベルの単分散板状粒子を作製、使用することによって、酸化セリウム単一組成で、優れた使用感、高い光沢性、紫外線遮蔽性能などのマルチ機能性を示すことを明らかにし、新規化粧品としての応用が計画されている。

(2) 排ガス浄化機能:セリアは優れた酸素貯蔵能(OSC)を有することから、自動車排ガス浄化用三元触媒の助触媒として利用されているが、更なる触媒能の向上を目的として、ソルボサーマル反応によるセリア基複合金属酸化物ナノ粒子の合成とOSCについて検討した。セリアに Ce^{4+} よりイオンサイズの小さな金属イオンの固溶により、OSCの向上が可能であり、特に Sn^{4+} 、 Al^{3+} 、 Co^{3+} 等と Zr^{4+} をコドーピングした $\text{Ce}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{M}_y\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M}=\text{Sn}$ 、 Al 、 Co 、 Ca 、 Mn 等)複合金属酸化物が優れたOSCと耐熱性を有し、基準触媒より高い三元触媒活性を示すことを明らかにした。さらに、 Sn^{2+} - Sn^{4+} の価数変化が可能な SnO_2 に Ba^{2+} などをドーブした M-SnO_2 ($\text{M}=\text{Ca}$ 、 Sr 、 Ba 、 Mn 等)が、優れたOSCと耐熱性を示し、希少元素Ceの使用料削減・代替が可能であることを見出した。

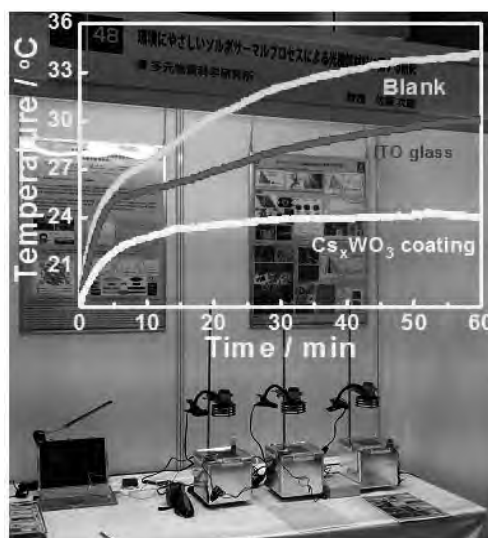


Fig.1 Thermal shielding effect of the tungsten bronze thin film.

2. M_xWO_3 ($M=Cs, K, Na$) ナノ粒子の合成と新機能探索

省資源や省エネルギー、快適空間創製等の観点から、可視光透明性に優れた赤外線遮蔽材料が求められている。タングステンブロンズ型 M_xWO_3 ($x=0.33$) は、自由電子密度が高く、赤外線遮蔽材料・透明導電性材料としての応用が期待される。我々は、エタノール酢酸混合溶媒のエステル化反応により放出される水の量及び放出速度を制御することができる Water Controlled-Release Process (WCRP) を開発し、 WO_3 に様々なアルカリ金属をドーブした M_xWO_3 ($M=Cs, K, Na$) やタングステン酸化物 $W_{18}O_{49}$ ナノ粒子を合成し、化学組成や粒子のサイズ・形態・分散状態を精密に制御し、可視光透明性と赤外線遮蔽能の優れた薄膜の合成に成功し、太陽光の熱線を遮蔽し室内温度上昇を抑えることに成功した (Fig.1)。更に、 M_xWO_3 ナノ粒子を、癌細胞に取り入れ赤外線照射によって癌細胞を選択的に加熱・死滅させる温熱療法への利用が可能であることを見出した。

3. ソルボサーマル反応による 酸化物の形態制御と物理化学特性評価

ソルボサーマル反応では、形態の制御された Zn 、 Sn 、 W 等の金属水酸化物や炭酸塩粒子を効率よく合成でき、それを熱処理することにより、前駆体の形態が保持された酸化物を合成できることを明らかにした。この手法によって、球状、ロッド状、板状、ナノスクリュー、花弁状などユニークな形態を有する酸化物粒子合成法を開発した。また、合成した均一な球状単分散 ZnO 粒子が、高い透明性、UV カット効果および優れたソフトフォーカス性 (シワ隠し効果) を示すことを明らかにし、新規化粧料として応用可能であることを示した。さらに、酸化亜鉛粒子に Al 、 Mn 、 Ga 等のドーパントを添加することによって、 $5\Omega \cdot cm$ 程度の低い圧粉抵抗と、80% 以上の薄膜透明性を実現し、透明導電性材料としての可能性を示した。また、形態制御されたナノ粒子は優れたセンサー応答性を示すことを見出した。

4. 高活性可視光応答性光触媒の合成と環境浄化機能

優れた可視光触媒活性を示すアニオンドーブ酸化チタンやチタン酸ストロンチウム及び Ag_3PO_4 ナノ粒子のソルボサーマル反応合成法を開発した。なお、酸化チタンやチタン酸ストロンチウムに窒素 (N^3) やカーボン (C^4) と La^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ta^{5+} 、 Nb^{5+} 等のカチオンをコドーピングし、優れた環境浄化能を有する可視光応答性光触媒の合成に成功した。また、高比表面積を有する天然鉱物 (アタパルジャイト) および白金微粒子と複合化し、吸着特性の向上、複合体間の電子移動反応による光励起電子・正孔の再結合抑制により、更なる環境浄化機能の向上を図り、空気清浄機フィルターとしての応用を検討した。さらに、これらの可視光応答性光触媒と $CaAl_2O_4:(Eu, Nd)$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:(Eu, Dy)$ 、 $SrAl_2O_4:(Eu, Dy)$ 等の長残光性蛍光体とを複合することによって、光照射停止後も光触媒作用を持続できる蓄光型可視光応答性光触媒システムを構築し、優れた環境浄化機能を示すことを検証した。

5. ソルボサーマル反応による鉛フリー圧電材料の合成

ソルボサーマル反応により、粒度分布が狭く結晶性の高い Li^+ ドープ $BaTiO_3$ や $(Li, Na, K)NbO_3$ ナノ粒子を合成し、 Li^+ ドープ $BaTiO_3$ が低温焼結可能で、優れた圧電特性を示すことを明らかにした。なお、 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ についても検討を行い、二段焼結、鋳込み成形、放電プラズマ焼結等の手法により緻密化を図り、新規非鉛圧電材料としての特性評価を行っている。

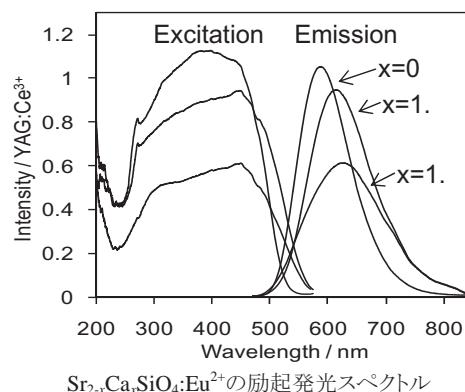
【研究活動報告】 無機材料創製プロセス研究分野 (2012. 1～2012. 12)

教授：垣花 真人
 准教授：加藤 英樹
 助教：手束 聡子, 小林 亮
 ポスドク研究員(准教授(研究特任))：佐藤 泰史
 研究支援者：Sudeshna Ray (~2012. 8)
 共同研究員：高塚 裕二(~2012. 3)
 大学院生：植田 紘一郎, Truong Quang Duc, 金 珉成, 金 知慧,
 竹田 有咲, 長谷川 貴彦, 吉原 大貴, 佐藤 淳貴,
 関 智泓, 齋藤 亜季子
 学部学生：清水 克哉, 竹内 康平

本研究分野では、環境に調和した無機材料合成の化学プロセスの開発および新規機能性材料探索、材料の高機能化に関する研究活動を行っている。2012 年の活動内容は、以下のように概括される。

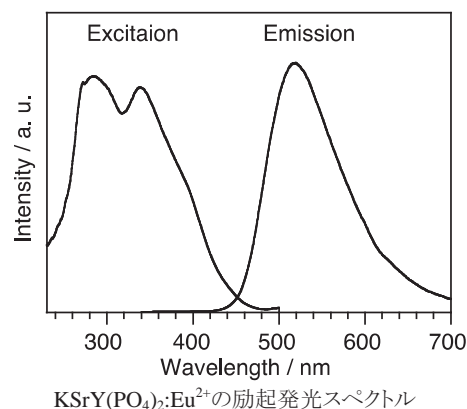
1. $(\text{Sr,Ca})_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ 蛍光体による橙色から赤色の発光特性制御

Eu^{2+} で賦活したアルカリ土類金属含有シリケート蛍光体は、発光色を青色から橙色の範囲で制御可能であることから、白色 LED 用蛍光体の有力な候補である。その中でも、 $(\text{Sr,Ca})_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ は近紫外や青色 LED で励起され、橙色で発光する蛍光体として期待されている。本研究では、プロピレングリコール修飾シランを利用した水溶液法を用いて $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_4\text{:Eu}^{2+}$ ($x=0, 1.2, 1.7$) を合成し、発光特性を検討した。その結果、Ca 量の増加にともない発光色が 588nm(橙色)から 630nm(赤色)へと長波長化することを見出した。



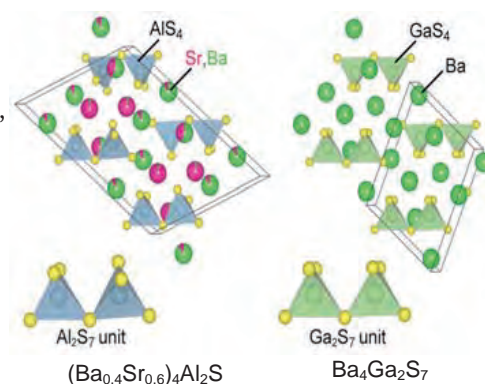
2. 新規リン酸塩蛍光体の開発

Eu^{2+} 賦活蛍光体では、ホスト材料を変えることで励起・発光特性が変化することから、用途に適した特性の蛍光体を得るために数多くのホスト材料を利用した蛍光体開発が行われている。そしてこれまでに、ケイ素を含有する酸化物、酸窒化物、窒化物をホスト材料に用いた蛍光体開発が広く行われてきた。一方で、リン酸塩は化学的、熱的に高い安定性を有していることから、リン酸塩をホストとした Eu^{2+} 賦活蛍光体開発が期待される。そこで、様々なリン酸塩化合物について、 Eu^{2+} 賦活を合成し、その発光特性を調べた。その結果、 $\text{KSrY}(\text{PO}_4)_2\text{:Eu}^{2+}$ が、250–450nm に励起帯を有し、520nm に極大を与えるブロードな発光を示す新規 Eu^{2+} 賦活蛍光体であることを見出した。



4. 長波長発光チオアルミネート蛍光体の構造解析

当研究室で開発したオレンジ色発光を示すチオアルミネート蛍光体 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7:\text{Eu}^{2+}$ について、山根教授との共同研究により結晶構造解析を行った。その結果、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7$ 固溶体($x = 0.2-0.6$)の結晶構造が $\text{Ba}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$ のそれと類似しているものの、アルカリ土類金属-硫黄結合の配位数および M_2S_7 ユニットの結合様式に違いが有ることが明らかになった。特に、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7$ では、8および7配位サイトに、 4\AA を超える異常に長い1つの $(\text{Ba},\text{Sr})-\text{S}$ 結合がそれぞれ存在していた。以上の知見より、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7:\text{Eu}^{2+}$ が示す Eu^{2+} 賦活チオアルミネート蛍光体の中では珍しいオレンジ色発光は、異常に長い $(\text{Ba},\text{Sr})-\text{S}$ 結合により配位環境が著しく歪んだことで、 Eu^{2+} における結晶場分裂が大きくなったことに由来するものと結論された。



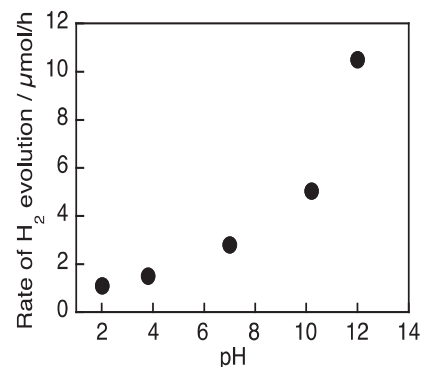
$(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})_4\text{Al}_2\text{S}_7$ および $\text{Ba}_4\text{Ga}_2\text{S}_7$ の結晶構造

5. 新規組成を有するチオガレート蛍光体の探索

Eu^{2+} 賦活蛍光体の新規ホスト化合物開発を目的として、新規チオガレート化合物の合成を行った。二種類のアルカリ土類金属(AE)を複合させたチオガレートを AE:Ga:S=1:4:7, 2:2:5, 4:2:7 の組成比で合成を行った。その結果、新規組成のチオガレート化合物を作り出すには至らなかったものの、新しい知見として $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ に30%までのBaが固溶可能であり、発光スペクトルがBaの固溶に従い短波長側へとシフトすることを見出した。

6. Cu(I)含有タンタル系酸化物光触媒の特性評価

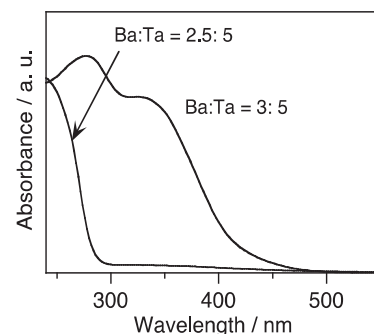
当研究室で開発した可視光応答性光触媒である $\text{Cu}_{3x}\text{La}_{1-x}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ 固溶体について詳細な特性評価を行った。その結果、XPSによる価電子帯観測から $\text{Cu}_{3x}\text{La}_{1-x}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ 固溶体では、Cu2d軌道がO2p軌道よりも負側に価電子帯を形成していることで、 $\text{LaTa}_7\text{O}_{19}$ に比べてバンドギャップが狭窄されていることが明らかとなった。また、 $\text{Cu}_{3x}\text{La}_{1-x}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ 固溶体のメタノール水溶液からの水素生成反応に対するpH依存性を調べたところ、反応溶液のpHを高くするにつれて水素生成活性が向上することを見出した。さらに、高効率化を目的として、 $\text{Cu}_{3x}\text{La}_{1-x}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ 固溶体のフラックス法による合成を行った。その結果、フラックス法で合成した試料は、固相法で合成した試料よりも高い光触媒活性を有していることを見出した。



$\text{Cu}_{3x}\text{La}_{1-x}\text{Ta}_7\text{O}_{19}$ 光触媒による水素生成反応におけるpH依存性

7. 光触媒への応用を指向した新規Ta系酸窒化物の合成

Ta系酸窒化物は、 TaON や BaTaO_2N など可視光応答性光触媒として機能することが知られている。しかしながら、Ta系酸窒化物の種類は多くはない。そこで、可視光応答性光触媒としての応用を指向した新規Ta系酸窒化物の合成を行った。今回は、Aサイト欠陥を有する正方晶タングステンブロンズ化合物である $\text{tetr-BaTa}_2\text{O}_6$ に注目し、Aサイト欠陥をなくすようにBa:Ta比を3:5とすることで、大きくなった正電荷を補償するために負電荷の大きい窒化物イオンが導入されるという戦略に基づき合成を行った。その結果、Ba:Ta比が、2.5:5の酸化物前駆体をアンモニア気流中で

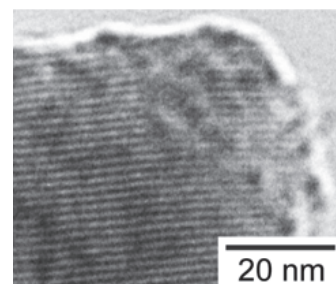


異なるBa:Ta比の酸化物前駆体を窒化処理して得た試料の吸収スペクトル

窒化処理しても酸化物の BaTa_2O_6 が得られるのに対して、 $\text{Ba}:\text{Ta}$ 比を 3:5 とした酸化物前駆体を窒化処理すると、可視光に吸収帯を有する TTB 化合物が得られた。元素分析の結果から、得られた TTB 化合物の組成が $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{14}\text{N}$ であることが分かった。さらに、得られた $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{14}\text{N}$ の光触媒特性を調べたところ、メタノール水溶液からの水素生成反応に活性な可視光応答性光触媒として機能することが明らかになった。このように、可視光応答性光触媒として機能する TTB 構造を有する新規酸窒化物 $\text{Ba}_3\text{Ta}_5\text{O}_{14}\text{N}$ の合成に成功した。

8. Ti-ピコリン酸錯体からのラメラ型 Ti ハイブリッドの創製

当研究グループでは、これまでに数多くの有機酸配位子を利用した水溶性 Ti 錯体の開発を行ってきた。さらに、それら水溶性 Ti 錯体を前駆体とした水熱処理による酸化チタンの多形および形状制御合成に成功してきた。今回、Ti-ピコリン酸錯体を 100℃程度の温和な水熱条件下で加熱することで錯体が部分的に分解され、ラメラ構造を有する Ti ハイブリッドを得ることに成功した。熱重量分析および元素分析から、得られた Ti ハイブリッドの組成が $\text{TiO}(\text{OH})(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ であることが分かった。そして、この Ti ハイブリッドでは、層間の水分子が可逆的に吸脱水可能であることをつきとめた。



ラメラ型 Ti ハイブリッドの TEM 写真

9. 高機能リン酸塩合成のための水溶性リンクラスターの創成

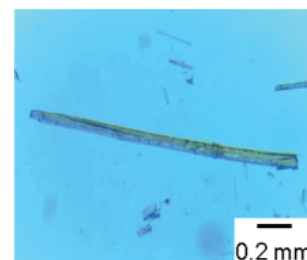
高機能なリン含有セラミックスの合成を目的とし、水に溶解し、かつ、高い安定性を有するリンクラスターの開発を行った。昨年までに、リン酸とエチレングリコールを用いることで水溶性リンクラスターが得られ、また、このリンクラスターを用いることでリン系セラミックスの高機能化が達成されることを明らかにしている。本年は、種々のリン源や配位子、置換基となる化合物の組み合わせを検討し、五酸化二リンおよび二リン酸、ポリエチレングリコールを用いることで、より高い収率で目的とする水溶性リンクラスターが合成可能であることを見出した。

10. セラミックスの高機能化のための水溶性ケイ素化合物の開発とその特性調査

これまでに当研究グループでは、水溶液プロセスによるセラミックス合成に有用なグリコキシドシランを用いたセラミックス材料の高機能化に関する研究を実施してきた。しかし、これまでに用いてきたグリコキシドシランは水への安定性が低かった。今回は、さらに高機能なセラミックスの合成を可能にするために、高い安定性を有する新しい水溶性シランの開発を試みた。その結果、安定な水溶性シラン化合物の合成には至らなかったもののポリグリコールやエタノールアミンを用いることで水に一樣に分散するシランの調製が可能であることを見出した。また、これらのシランが水中では1~2個のシリコンおよび OH 基から成るクラスターを形成していることを明らかにした。

11. 水溶液プロセスによる新規鉄化合物の開発

地球上に多量に存在する鉄を用いた新しい機能性材料の合成を目指し、鉄と有機化合物からなるハイブリッド材料の開発を実施した。その結果、硫酸鉄または塩化鉄とピコリン酸を含む水溶液を、100℃以下の温和な条件で熱処理することにより、500nm 以上の光を吸収する未知結晶の合成に成功した。熱重量分析および元素分析、比色分析から、得られた鉄含有有機化合物は $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2(\text{OH})$ で示される組成を有しているものと考えている。また、類似の構造を有する複素環化合物を用いても同様の有機化合物の生成は確認できず、本化合物の生成がピコリン酸を用いることにより達成されることを明らかにしている。



新規鉄含有有機化合物結晶の光学顕微鏡写真

【研究活動報告】 ベースメタル研究ステーション (2012. 1～2012. 12)

基幹研究員	教授(兼): 北村 信也(基盤素材プロセッシング研究分野)
	教授(兼): 中村 崇(金属資源循環システム研究分野)
	教授(兼): 有山 達郎(環境適合素材プロセス研究分野)
	教授(兼): 柴田 浩幸(材料分離プロセス研究分野)
	准教授(兼): 井上 亮(環境適合素材プロセス研究分野)
	准教授(兼): 柴田 悦郎(金属資源循環システム研究分野)
	准教授(兼): 植田 滋(環境適合素材プロセス研究分野)
所内協力研究員	助教(兼): 丸岡 伸洋(基盤素材プロセッシング研究分野)
	教授(兼): 福山 博之(高温材料物理化学研究分野)
	教授(兼): 鈴木 茂(機能材料微細制御研究分野)
	准教授(兼): 三村 耕司(高純度材料研究分野)
	准教授(兼): 篠田 弘造(機能材料微細制御研究分野)
	准教授(兼): 大塚 誠((高温材料物理化学研究分野)
	助教(兼): 打越 雅仁(高純度材料研究分野)
学内協力研究員	助教(兼): 藤枝 俊(機能材料微細制御研究分野)
	助教(兼): 飯塚 淳(金属資源循環システム研究分野)
	教授(兼): 葛西 栄輝(環境科学研究科環境科学専攻)
	教授(兼): 谷口 尚司(環境科学研究科環境科学専攻)
	教授(兼): 長坂 徹也(工学研究科金属フロンティア工学専攻)
	准教授(兼): 三木 貴博(工学研究科金属フロンティア工学専攻)
	准教授(兼): 村上 太一(環境科学研究科環境科学専攻)

本研究ステーションでは、鉄鋼、銅などの基礎金属(ベースメタル)の精錬・凝固、及び、環境リサイクルに関する重要課題を対象とし、新しい製造プロセス、材料特性、環境調和技術を開発するための基盤的な研究を行っている。また国内外の大学、研究機関、企業との密接な交流・共同研究を推進し、我が国のみならず、世界の拠点としてその機能を果たすことを目指している。今年度の研究活動としては、以下のように概括される。

1.水素還元雰囲気下における熔融酸化物からの固体鉄の生成およびP分配 (北村教授、丸岡助教)

現行の炭素還元製鉄法(高炉)は炭素飽和のため酸素ポテンシャルが低すぎ、P や Si などの不純物元素までもが還元されている。これに対し水素還元では酸素ポテンシャルを高く制御可能で、不純物含有量の少ない鉄を生成出来る可能性がある。炭素を含有しないため鉄相の融点は高く、温度によっては固体鉄が得られる。当研究室では、既に熔融酸化物と鉄箔を平衡させ、想定される条件では非常に大きな P 分配である事を明らかにした。引き続き、熔融酸化物に CO ガスを吹き付けて還元析出させた固体鉄への P 分配を測定した。その結果、図 1 のように平衡分配比よりも低い値となったものの(FeO)が 10%以上あれば高い分配を示すことがわか

った。この値に基づき、鉄鉱石に生石灰を添加して低融点とした原料を還元した場合の挙動を試算したが、固体鉄中の磷濃度を、現行の転炉精錬後と同水準の 0.02% とすると、還元率 92% 程度まで還元可能であるという結果になった。

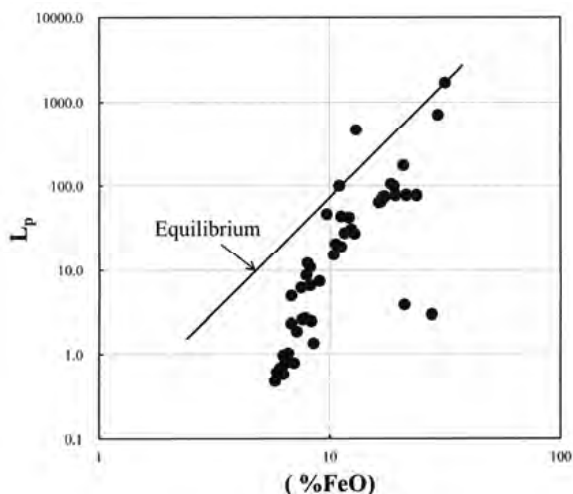


図 1 還元試験時に生成した固体鉄とスラグ間の磷分配

2. フェロチタンの熔融塩電解製錬技術の開発（中村教授, 柴田(悦)准教授, 飯塚助教）

本研究では、水素吸蔵合金や鉄鋼添加剤としてのチタン用途の一つであるフェロチタンを対象とし、Fe-Ti 合金の共晶による融点低下を利用して、熔融塩電解による熔融フェロチタンの製錬プロセスの開発を行っている。本年度は、まずは固体フェロチタン製造を対象とした。酸化チタン(TiO_2)と酸化鉄(Fe_2O_3)の焼結体をカソード電極とし、塩化カルシウム浴中で 950℃ で熔融塩電解実験を行った。その結果、不純物濃度が 0.01～0.85mass% の Fe-Ti 合金の作製に成功した。また、本年度からイルメナイトと TiO_2 混合物を原料とした熔融塩電解実験も行い、同じく Fe-Ti 合金の作成に成功した。

3. 珪酸塩融体の熱伝導率とネットワーク構造に関する研究（柴田教授）

珪酸塩融体は素材の製錬プロセス、凝固プロセス等使用されている。珪酸塩融体の素材との反応や熱的特性は各種のプロセスを制御する上で重要である。近年では各種製造プロセスのモデル化および数値シミュレーションが高精度で行われるようになってきており、各物性値の精度が計算精度を左右する。このような観点から、珪酸塩融体の熱伝導率を精度良く測定するための手法の開発を行ってきた。開発した手法は、Front-heating Front-detection Laser Flash Method である。今年度は、本手法を用いて、幅広い組成の Al_2O_3 , CaO , Na_2O を含む多くの珪酸塩融体の熱伝導率を測定した。その結果から、珪酸塩の組成から計算される珪酸塩のネットワーク構造の生成と熱伝導率との間に強い相関が見られることが明らかとなってきた。

4. 離散的手法に基づく高炉数式モデルの高精度化と充填層構造の検討

（有山教授, 井上准教授, 植田准教授）

地球温暖化対策を背景に高炉の低炭素化は重要な課題である。低炭素化を目指すために、鉱石とコークスの近接配置を意図した混合装入、高反応性コークスの活用が提案されている。しかし、これらの効果を実機で

検証することは困難であり、数式モデル解析が有効な手段とされている。このような背景から、当研究室では、高炉特有の固体運動、充填構造を精緻に表現できる数値モデルとして離散要素法(DEM: Discrete Element Method)に着目し、高炉への適用研究を進めている。さらに DEM によって得られる充填層の情報を連続体モデルに反映した DEM-CFD(CFD: Computational Fluid Dynamics)による3次元モデルへの展開、化学反応、伝熱を考慮したモデルの研究開発を進めている。特に、2012年度は粒子単位の反応、伝熱挙動を考慮した3次元モデルの研究を展開した。

図1～3は高炉の中心部位を想定した充填層の解析結果である。本モデルでは温度分布、反応率分布を粒子単位で計算可能であり、従来の層状装入、近年、注目されている混合装入の比較などが容易にできる。図2計算対象とした充填層全体の鉱石還元率分布を示す。Case Aは層状装入、Case Bは混合装入の条件である両者共に壁流の影響が観察されるが、還元の進行に大きな差は認められない。図3層状装入時の拡大図である。鉱石層下層では、下に位置するコークス層のガス化による吸熱反応によって温度が低下し、還元の進行が遅い傾向が観察される。図4混合装入では全体に還元の進行は一様であるが、層状装入と還元率の差は小さい。よって混合装入の採用は還元の進行に改善効果をもたらすものでなく、鉱石とコークスの近接配置の効果は小さい。ただし、反応熱と還元反応には相互作用があり、これらの効果を考慮した充填層設計が重要であると推測された。

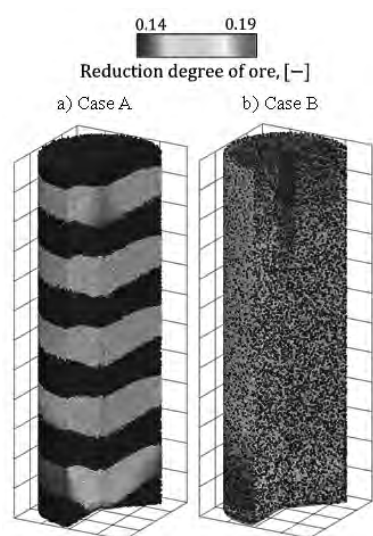


図2 層状装入と混合装入時の充填層内還元率分布比較

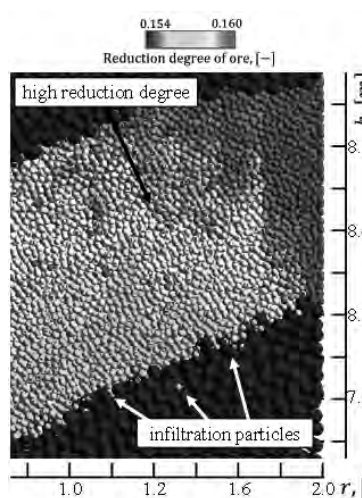


図3 層状装入時の還元率分布

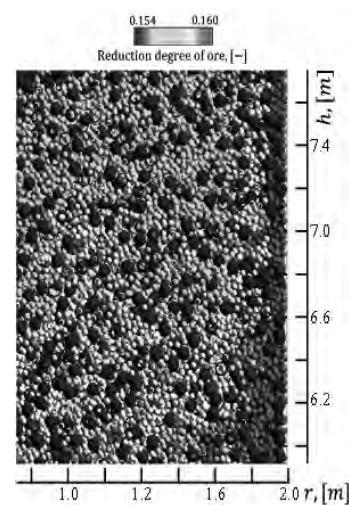


図4 混合装入時の還元率分布

5. 水溶液中における鉄系酸化物の反応過程および構造変化解析(鈴木教授、篠田准教授、藤枝助教)

二価および三価の鉄で構成された Green Rust (GR) と呼ばれる水酸化鉄が酸化すると、三価の鉄のみで構成された goethite および lepidocrocite のオキシ水酸化鉄などに変化する。このような反応は水溶液中で金属鉄が腐食する初期過程においても起こると考えられ、その反応過程の解析は鉄鋼の腐食や防食を考える上で重要である。本研究グループでは、化学的手法により GR の懸濁液を合成し、それらを制御した反応雰囲気下で酸化させたときの過程を溶液の電気化学的測定や X 線回折測定などにより調べている。本年度は、GR 懸濁液の酸化過程をその場の Fe-K 吸収端 X 線吸収分光法により測定する方法を確立した。一連の空気酸化に

よる GR 懸濁液中の Fe の化学状態および局所構造の変化を調べたところ、GR 中の Fe の化学状態と局所構造が同時に変化し、水溶液を介して GR が lepidocrocite に変化していることを明らかにした。また、異種イオンとして W イオンを添加した GR 懸濁液の酸化過程についても調べ、Fe-K および W-L₃ 吸収端のその場 X 線吸収分光測定も行った。これらの測定から、GR 懸濁液に W イオンを添加することにより微細な酸化物が生成することを明らかにした。

6. 高融点金属の高純度精製法の開発(三村准教授、打越助教)

ULSI など高機能デバイスの製造・開発には、高融点金属への需要も多く、その際不純物を極低減化した高純度金属が求められる。高融点金属の溶解による高純度精製法として、電子ビーム溶解(EBM)が知られるが、当研究室で開発した水素プラズマ溶解(HPAM)も有望である。HPAM は、常圧溶解法であるにも関わらず、EBM など高真空溶解と同様に蒸気圧の高い金属不純物の蒸発除去及び脱酸等が可能であり、これまで Ta, Hf, Mo 等の高純度精製に有用な事を明らかにしてきた。今回は Zr を対象に HPAM を行い、その精製効果を検証した。

公称純度 99.2% で比較的低純度の市販 Zr(O, N, C, Hf を除く不純物合計濃度は約 0.6 mass%) を原料に、小型プラズマアーク溶解炉を用い、プラズマ出力 5~7 kW で約 30g を溶解した。プラズマ生成ガスには Ar 及び 10~50% H₂+Ar を用い、溶解は片面 5~30 分、試料を裏返し同時間、計 2 回行い、不純物除去に対する水素量や溶解時間の影響を検討した。また、精製効果向上を目的に、排気系に取り付けたダイアフラムポンプを使用し、減圧(約 8 kPa)下での HPAM も行った。前者を常圧 HPAM、後者を減圧 HPAM と呼ぶ。溶解前後の Zr 分析には GDMS を用い、ほぼ全ての金属不純物元素の低減化挙動を調べた。

常圧および減圧 HPAM でも、出力と水素量の増加に伴い精製効果は向上し、Zr に比し蒸気圧が高い金属不純物(Fe, Al, Cr, Sn, Te など)の蒸発除去が観察された。特に減圧 HPAM では、出力および水素量増加の効果が常圧時より顕著に発現し、精製効果の一層の向上が確認された。その結果、減圧 50% H₂+Ar プラズマ溶解(7kW) 60 分で不純物の合計濃度(O, N, C, Hf を除く)は 0.1 mass% 以下に低減でき、純度 99.9% 以上の Zr が得られた。また HPAM 時の試料減量率は、常圧時に比べ減圧で 1/10 以下に減じる興味深い結果が得られた。したがって、前記 99.9% 以上の Zr が得られた際の Zr 蒸発損失は 1% 以下と非常に小さく、EBM などと比べ、減圧 HPAM は効率的な溶解精製法であることが実証された。

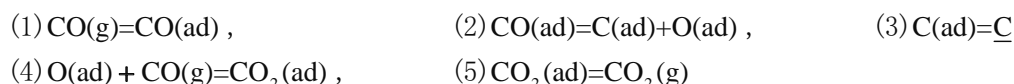
7. 浸炭・脱炭過程における溶鉄の動的表面張力挙動(福山教授、諸星(院))

従来の溶鉄の浸炭・脱炭に関する研究では、浸炭・脱炭過程に溶鉄を急冷凝固させ、試料成分を分析することによって反応機構を考察していた。そのため、溶鉄表面の速い吸着過程を連続的に追跡することが難しかった。本研究では、電磁浮遊法と CO/CO₂ 混合ガスによる気液平衡法を組み合わせることによって、溶鉄の浸炭・脱炭現象を液滴の表面振動数変化、つまり、浸炭・脱炭過程の表面張力変化から連続的に解析する手法を提案する。

イオン交換法で作製した高純度鉄(99.9972 mass%)を、Ar 雰囲気中で電磁浮遊装置を用いて、浮遊熔融させた。安定浮遊後、試料周りに、Ar-He-CO-CO₂ 混合ガスを供給して、酸素と炭素の活量を制御した。温度 1873 K, 酸素活量を $a_{O_2} = 10^{-12}$ で一定に保持し、炭素活量を $a_C = 1 \times 10^{-3}$ から 4×10^{-3} に変化させた場合の試料液滴の振動挙動を試料上方から高速度カメラで撮影した。ここで、CO, CO₂ および酸素は 10^5 Pa, 炭素は 10^5 Pa における純粋黒鉛を活量の標準状態とする。液滴温度は放射温度計で測定した。純鉄融解時の融点で放射温度計を補正した。得られた動画データから、液滴の振動周波数を解析し、Cummings & Blackburn の式を用い

て表面張力を算出した。

図5に、本研究で得られた溶鉄の表面張力の経時変化を示す。温度 1873 K, 酸素活量 $a_{O_2}=10^{-12}$ で溶鉄を保持したまま、ガスを切替え、気相中の炭素活量のみを $a_C = 1 \times 10^{-3}$ から 4×10^{-3} に変化させた(図中赤丸で示す)ここで、ガス切替え時を 0 s とした。表面活性成分である酸素の活量が一定であるにもかかわらず、表面張力はガスを切替えた直後に、急激に低下した後、緩やかに上昇して、平衡値に達した。同様に、1873 K, $a_{O_2}=10^{-12}$ に保持したまま、 $a_C = 4 \times 10^{-3}$ から 1×10^{-3} に変化させた時、表面張力は、急激に上昇した後、緩やかに低下して平衡値に達した。(図中の青四角で示す)。CO/CO₂ 混合ガス中では、次の 5 つの素反応過程を経て、浸炭反応が進行する。



溶鉄中の炭素活量を上昇させる時、(1), (2)の反応により、一時的に溶鉄表面の酸素吸着量も上昇することがわかる。この反応により、ガス切替え時の急激な表面張力の低下が生じたものと考えられる。その後、過剰に吸着している酸素は、(4), (5)の反応により、CO₂ ガスとして脱着し、酸素吸着量が減少するにつれて、表面張力は、緩やかに上昇したものと考えられる。同様に、炭素活量を低下させる場合、(2), (1)の逆反応が生じる。その結果、溶鉄中の炭素成分とともに、酸素成分も CO ガスとして脱着し、酸素吸着量が一時的に減少するため、表面張力が上昇する。その後、(5),(4)の逆反応によって、酸素吸着量の減少分を補うため、表面張力は、徐々に減少して、一定値に達したものと考えられる。以上のように、溶鉄の浸炭および脱炭過程を、表面張力(表面振動)をモニターすることによって連続的に解析することができることが分かった。

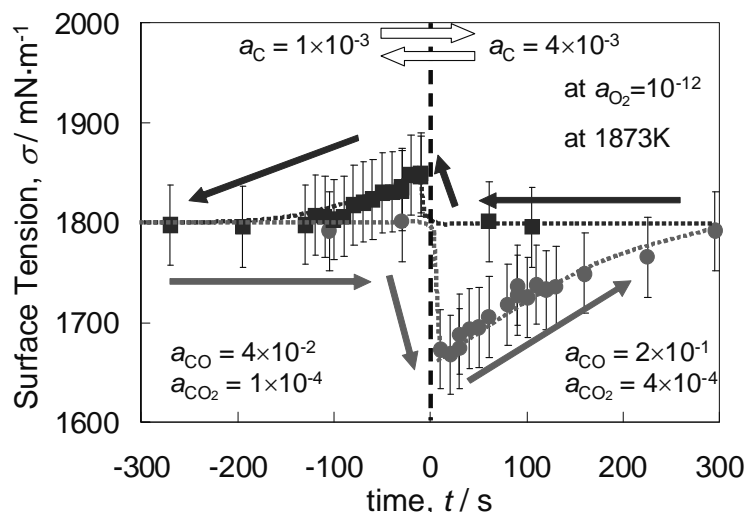


図5 浸炭・脱炭過程における動的表面張力挙動

1/6	インターナショナルワークショップ	127
3/3	第12回表面力セミナー	129
6/7	高分子・ハイブリッド材料研究センター 2012 PHyMシンポジウム.....	131
6/8-9	第39回生体分子科学討論会	132
6/26	Tagen Seminar on Electron and Molecular Dynamics.....	133
7/17-20	第13回アジア固体イオニクス国際会議の報告	134
7/23	国内客員教授講演会	135
7/25-7	第40回東北地区高分子若手研究会夏季ゼミナール	136
7/30	東北大多元物質科学研究所・九州シンクロトロン光研究センター 合同シンポジウム.....	137
8/29-9/1	KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF2012)	139
9/10	ベースメタル研究ステーションワークショップ	142
9/24-6	アンチセンス・遺伝子・デリバリーシンポジウム2012	144
10/22-3	窒化物半導体国際ワークショップ	146
11/15-6	2012 高分子学会東北支部研究発表会	149
11/16	東北大学多元物質科学研究所 素材工学研究懇談会	152
12/17	第3回サステナブル理工学研究センターシンポジウム開催報告.....	154

インターナショナルワークショップ

「アジアにおける金属素材3Rネットワークの構築を目指して」

平成24年1月6日、於 東北大学多元物質科学研究所

主催 東北大学多元物質科学研究所 サステナブル理工学センター

世話人 中村崇 教授、柴田悦郎 准教授

趣旨： 世界的な金属資源制約のためにE-scrapのリサイクルが大きな課題になっている。EUについてはWEEEが制定されており、北米は法律はまだであるが、一部リサイクル大企業が存在し、大規模で行なわれている。アジアでも資源確保と環境保全の意味合いでそれぞれの国で活発化している。効率よいリサイクルのためには日本、韓国、台湾、中国の4カ国でネットワークを作ることも重要である。本ワークショップではまずは各国の現状の紹介を行い、それぞれの国での問題点を明確化することを目的に行なう。その後、具体的な連携を目指した共同研究を行なう。

プログラム

10:00- 10:05 Welcome Address Tatsuro Ariyama, Tohoku University

10:05- 10:15 Aim of Workshop Takashi Nakamura, Tohoku University

10:15- 10:55 Current recycling status of the E-waste in China

(中国のE-waste リサイクルの現況)

Guo Xueyi Professor, Central South University, Changsha, China

10:55- 11:35 Recycling system and Recycling Industries of the E-waste in Korea

(韓国のE-waste recycling systemと再資源化産業) (in Japanese)

Jae-Hyun Oh(吳在賢) 延世大學校 名譽教授

11:35- 12:15 Current recycling status of the E-waste in Korea

(韓国のE-waste リサイクルの現況)

Dr. Hyo-Teak Song(宋曉澤) 韓國電子産業環境協會 部長

13:30- 14:10 Current recycling status of the E-waste in Taiwan

(台湾のE-waste リサイクルの現況)

第1部「使用済みのE-Waste(in Japanese)」 (in Japanese)

Min Shing Tsai(蔡 敏行) Professor Emeritus Cheng Kung University,
Honor President The Formosa Association of Resource Recycling

14:10- 14:50 第2部「産業E-Waste(in English)」

Dr. Chen Wei Sheng(陳 偉聖) Cheng Kung University, Taiwan

14:50- 15:10 coffee break

15:10- 15:50 Current recycling status of the E-waste in Japan

(日本のE-waste リサイクルの現況)

Shinsuke Murakami, Associate Professor, The University of Tokyo.

15:50- 16:30 Recycling of Plastics containing Brminated flame retardants

(臭素系難燃材を含有するプラスチックのリサイクル)

Shibata Etsuro, Tohoku University

16:30- 17:10 New Technologies for E-waste Recycling.

(E-waste リサイクルの新技术)

Shuji Owada, Waseda University

17:10- 17:15 Closing Remarks Takashi Nakamura, Tohoku University

成果： 当日講演者も含め60名の参加者があり、東アジアにおけるE-scrapのリサイクルについてこれまでないようなデータ（中国における不正輸入量）が収集され、また各国のリサイクルの状況、推進のための戦略が紹介された。また技術開発の方向性についても有用な情報が得られ、来年以降も継続することが決まった。

第12回表面力セミナー

平成24年3月3日(土)、於 東北大学多元物質科学研究所、参加者数45名

共催： 独立行政法人 科学技術振興事業団CRESTプロジェクト

「固-液界面の液体のナノ構造形成評価と制御」

主題：表面力測定、ならびに関連する分野から高分子修飾機能表面、超分子組織膜の電極界面の評価から、関連の深いテーマとして、光受容タンパク質における水素結合の水和、単分子膜や粒子膜による積層構造体形成などの研究成果についてご講演いただき、活発な討論を行った。

(1) 微小作用力と分析化学 -特に磁気力の利用について-

大阪大学大学院理学研究科 渡會 仁

分子や微粒子を外場（電場、磁場、光、壁、流れなど）の勾配が存在する中におくと、外場勾配に応じた力が働き、その力に応じた速度で分子や微粒子が移動する。近年、タンパク質、細胞、最近、環境浮遊微粒子等の分析が必要となっているが、従来法では十分対応できず、新たな方法の開発が望まれている。外場をマイクロに設計することにより、微小な力を発生させて微粒子の移動を制御し、微粒子の分離法や分析法の新たな原理を開発することができる。特に、近年、永久磁石の高性能化に伴って期待されている磁気力を利用した分離法を中心した発表がされて、活発な議論が交わされた。

(2) 高分子修飾表面の界面力 -生体高分子・細胞に与える不思議な環境-

東京大学大学院総合文化研究科 吉本 敬太郎

生体高分子や細胞の機能を基材表面にて利用し、標的物質の検出、生体反応の評価、分離などを行う機能性界面が、医薬、生化学、分析化学の各分野において広く利用されている。高性能な生体関連分子固定化基材を開発するためには、基材表面における生体高分子の分子認識能を向上させる新しい表面設計を行うことが重要である。分子量がことなるポリエチレングリコール(PEG)鎖を固定したタンパク質の非特異吸着を抑制する表面、固定化抗体の抗原認識能を向上させる混合PEGブラシ層、固定化拡散の密度・配向を制御するPEG-ポリアミンブロック共重合体ブラシ層、パターン化細胞の活性を向上させるフィーダー細胞/合成高分子ハイブリッド界面、の設計について発表が行われ、活発な議論が行われた。

(3) 表面力測定による抗原-抗体間相互作用の研究

東北大学多元物質科学研究所 高屋 慎

生体内ではタンパク質やDNAといった生体分子同士が相互作用することで生命活動に重要な反応が進み、生体分子間相互作用の解明は生命現象を理解する上で必須課題であり、そのための相互作用を精密かつ簡便に測定する方法が求められている。また、相互作用をアミノ酸単位で議論できれば、今後のプロテオーム研究に有用な知見を与える。コロイドプローブ原子間力顕微鏡法により、ニワトリ卵白リゾチームおよび変異体とその抗体(HyHEL10scFv)間の相互作用力を直接測定し、1アミノ酸変異による相互作用への影響を評価した結果が発表され、活発な議論が行われた。

(4) 表面力-蛍光複合測定による束縛液体の局所的pH評価

東北大学多元物質科学研究所 齋藤由布子

束縛液体は固-液界面のpHは、電極反応、金属表面処理などの電気化学分野、生体膜の機能などの生物科学分野、触媒工学分野といった幅広い分野において重要である。固-液界面のpHは、バルク溶液のpHとは異なることが知られており、この現象には、固体表面の荷電状態や電気二重層が関係して

いる。そこで、表面力-蛍光複合測定装置を用いて、pHに依存して発光スペクトルが変化する蛍光プローブを含む水溶液を雲母表面間、ならびにシリカ表面間に挟んで、これらの表面間の水溶液中の局所pHを評価した結果が発表され、活発な議論が行われた。

(5) 高分子材料の機能と水和構造の相関

富山大学大学院理工学研究科 北野 博巳

高分子材料には、真空中でない限り常に水の収着（吸収＋吸着）が生じており、材料の強度や接着特性などに大きな影響を与える。従って、高分子材料に収着した水の構造の理解は、高分子材料の開発に大きく寄与すると期待される。振動分光法により捉えた固体高分子および高分子水溶液中の水の構造と高分子の機能との相関について、特に、生体適合性を示す高分子材料表面の水の構造についての発表がなされ、活発な議論が行われた。

(6) 超分子組織膜の構造化学

埼玉大学大学院理工学研究科 藤森 厚裕

生体膜、天然粘土鉱物、グラファイト、界面活性剤に代表される「層状組織体」は有機・無機を問わず、生命化学から材料化学にわたり物質機能発現に関与する特異な配列構造体の象徴である。ブラシ状ポリマーの層状積層、二次元集積化技術をナノ微粒子集積化にも拡大すればコロイド結晶的なソフトマテリアルにもつながると期待される。疎水性の高い直鎖状高分子を気/液界面へ展開することで形成される極めて高さの揃った単粒子膜ならびに積層多層膜、さらに新規ポリマーナノシート-ポリマーナノスフィア積層粒子層状組織体の形成制御に関する発表が行われ、活発な議論が行われた。

(7) 閉じ込め空間中のイオン液体の特性評価

東北大学多元物質科学研究所 南野 裕

イオン液体は難燃性、難揮発性、広い温度範囲で安定といった特徴を有し、電気化学デバイス、潤滑剤等への応用が期待される。これらの応用では、電極は機械の接触界面におけるイオン液体の特性の理解が重要である。表面力・共振ずり測定法により、雲母表面間、ならびにシリカ表面間にナノ空間中に閉じ込められたイオン液体 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ の構造化挙動、摩擦・潤滑特性を評価し、これらの水分力依存性について調べた結果について発表が行われ、活発な議論が行われた。

(8) 分子シミュレーションによる閉じ込めOMCTS液体の微視的な像

東北大学工学部 松原 裕樹

一般にナノ閉じ込め液体はバルク状態とは異なる特性を示すことが知られている。表面力測定や共振ずり測定法により、このような閉じ込めによる液体の特性の変化が起こる距離範囲やその特性の定量評価が行われている。分子シミュレーションを用いてこれらの評価結果と個々の分子配置・運動を結びつけることを目的として、雲母表面間に閉じ込められた擬球形液体分子である OMCTS の分子シミュレーション結果が発表され、活発な議論が行われた。

高分子・ハイブリッド材料研究センター 2012 PHyMシンポジウム

平成 24 年 6 月 7 日, 於 東北大学多元物質科学研究所材料物性研究棟 1 号棟, 参加者数: 70 名

主題: 高分子・ハイブリッド材料研究センターの活動報告と外部講師による特別講演

<プログラム>

13:00 センター長 挨拶

13:05~13:20 「自己組織化析出法による有機-無機ハイブリッド微粒子の作製と応用」

○藪浩、金原雅明、樋口剛志、陣内浩司、下村政嗣

13:20~13:35 「ボトムアップ手法を用いた光電子機能材料の創製」

○松井淳、宮下徳治

招待講演1

13:35~14:15 「電子受容性ユニット含む新規 π 電子共役系の開発と有機エレクトロニクスへの応用」

安蘇芳雄 (大阪大学・産業科学研究所)

14:15~14:30 「電荷移動錯体ナノ結晶の光物性」

○小野寺恒信、松尾里美、笠井均、及川英俊

14:30~14:45 「鋳型法によるナノカーボンの調製とエネルギー貯蔵への応用」

○西原洋知、糸井弘行、Somlak Ittisanronnachai、伊藤仁、岩村振一郎、京谷隆

招待講演2

15:00~15:40 「有機・高分子物質を用いる機能性炭素化合物の創製」

木島正志 (筑波大学・数理物質系)

15:40~15:55 「アダマンタン骨格をもつ極性分子の結晶内分子運動と誘電性」

○星野哲久、武田貴志、菊地毅光、芥川智行

15:55~16:10 「界面化学結合型熱ナノインプリントリソグラフィによるメタマテリアル材料の作製」

○久保祥一、富岡辰弥、中川勝

招待講演3

16:10~16:50 「有機部位の設計に基づく無機クラスターの微細構造制御と機能発現」

小西克明 (北海道大学・環境科学院)

<ポスター発表>

P1: マイクロディンプルの摩擦に与える影響、○齋藤祐太、平井悠司、藪浩、下村政嗣

P2: 磁性体を含有した磁場応答性ヤススポリマー微粒子の作製、○金原雅晃、藪浩、下村政嗣

P3: イオン伝導性高分子ナノシートによる異方伝導特性、○早坂裕太、松井淳、宮下徳治

P4: Cyclosiloxane based polymers through hydrosilylation reaction、○Demirci Ali, Jun Matsui, Masaya Mitsuishi, Akira Watanabe, Tokuji Miyashita

P5: フッ素系高分子ナノシートの光パターン、○高宇、三ツ石方也、宮下徳治

P6: ジアリアルエテンナノ結晶の高分子カプセル化とキャスト膜の光物性評価、○田川典生、小野寺恒信、笠井均、三ツ石方也、宮下徳治、及川英俊

P7: 精緻な金属-量子ドット複合ナノ構造体による高度に制御された蛍光増強現象、○内貴博之、増原陽人、増尾貞弘、小野寺恒信、笠井均、及川英俊

P8: 異径微粒子を鋳型とした多孔質ポリイミド膜の作製と誘電率評価、○林武、小野寺恒信、石坂孝之、笠井均、及川英俊

P9: ゼオライト鋳型炭素への白金クラスターの高分散担持、○糸井弘行、西原洋知、石井孝文、Somlak Ittisanronnachai、Raúl Berenguer-Betrián、小林俊介、伊藤仁、松村大樹、京谷隆

- P10: アルミニウム陽極酸化皮膜の炭素ナノ被覆による多孔性透明導電膜の作製、○粕壁隆敏、小野良貴、西原洋知、谷文都、京谷隆
- P11: カーボンナノ試験管へのアミロイド β の導入、○後藤圭司、干川康人、和田健彦、京谷隆
- P12: 水素結合型アミド化合物を用いたナノ構造作製と機能性ゲルの開発、○宍戸勇太、武田貴志、星野哲久、菊地毅光、芥川智行
- P13: キノン縮合型クラウンエーテルの合成および結晶構造解析、○小林崇幸、武田貴志、星野哲久、菊地毅光、芥川智行
- P14: 中空シリカ粒子含有低屈折率光硬化性組成物を用いた多層膜フィルター、○上原卓也、杉原興浩、中川勝
- P15: 光硬化樹脂での長鎖フルオロアルキル基の表面偏析における偏析助剤の添加効果、○伊東駿也、尹哲民、中川勝

第39回生体分子科学討論会

平成24年6月8日～6月9日、於 東北大学さくらホール

参加者数 : 77 名(一般 56 名、学生 21 名)

主題: タンパク質や核酸などの生体分子の構造と機能に関する分子科学

今年度で第39回となる生体分子科学討論会を、多元物質科学研究所、日本化学会、日本蛋白質科学会、日本生化学会、日本生物物理学会の共催として開催した。この会は、核酸やタンパク質などの生体分子の機能を、生体分子の構造とダイナミクスを基に議論することを目的に設立された歴史ある討論会である。本討論会の特徴は、生体分子の構造、機能、ダイナミクスなどについて、物理化学の立場からの多面的な情報を基に、生体分子の本質に迫ろうとする研究者が多く集まることである。また、比較的長い講演時間と議論の時間を設定し、大学院生レベルの講演者にプレゼンテーションと議論の機会を提供する意義も持っている。

今年度は、以下の三名の招待講演者をお呼びし、生体分子研究の医療や最先端の計測機器開発への展開について、一時間ずつの発表と議論をいただいた。さらに、一般申し込みによる39件の一般講演を二日間にわたって開催し、全国からの70名を越える参加者による活発な議論を行った。特に、多くの学生の参加者があったことは、本年度の討論会の成果である。

<招待講演者と講演タイトル>

熊谷泉教授 (東北大学大学院/工学研究科)

「分子認識能の解析と次世代抗体医薬」

安藤敏夫教授 (金沢大学大学院/自然科学研究科)

「高速AFMで探るタンパク質の機能メカニズム」

田中元雅博士 (理化学研究所/脳科学総合研究センター)

「生体内におけるアミロイド形成の影響～疾患と生存の間で～」

Tagen Seminar on Electron and Molecular Dynamics

平成 24 年 6 月 26 日, 於 東北大学多元物質科学研究所西一号研究棟, 参加者数 : 20 名

主題: 光イオン化における電子・分子ダイナミクス

(1) “Multi-photon ionization as a tool for atomic and molecular science and music”

University of Ottawa and National Research Council of Canada, JSPS Summer Program Researcher
SMEENK Christopher

Tunneling is often used to describe multi-photon ionization of atoms and small molecules in infrared laser fields. We test the tunneling approximation by measuring the quantum mechanical uncertainty in the photoelectron momentum distribution along the k -direction of a laser beam. We find substantial, but not total, agreement between our results and the predictions of tunnelling models. Additionally, we observe an intensity dependent shift of the distribution along the k -direction. We attribute this to the radiation pressure exerted on the photoelectrons and identify how the photon momentum is shared between the photoelectron, ion, and the laser field. Lastly we will present a new application of ultrashort laser pulses to a completely different field: music. By focusing femtosecond pulses into air we create a plasma. The plasma spark simultaneously generates an audible sound and new optical wavelengths. By controlling the laser repetition frequency, the frequency of sound and light production can be tuned. By modulating the repetition frequency in time, it is possible to use lasers to play a melody -- thereby giving a new perspective on the visualization of music.

(2) “Nuclear motion in molecular photoionization”

Texas A&M University, Visiting Professor of IMRAM Prof. LUCCHESI Robert Ross

The sensitivity of molecular photoionization to molecular structure is of current interest because of the possibility of using photoionization and related processes for the time-resolved study of reaction dynamics. I will present examples of three different types of geometry sensitivity in photoionization. First I will consider the geometry dependence of the Cohen-Fano interference effects with examples from the photoionization of CO and N₂. Next I will present a study of the effects of the geometry dependence in the region of a shape resonance in the ionization of BF₃. And finally, I will consider the effects of symmetry breaking on measured molecular frame photoelectron angular distributions due to the anti-symmetric stretching motion in the ionization of CO₂ leading to the O 1s core hole state.

第13回アジア固体イオニクス国際会議の報告

東北大多元研 桑田直明

2012年7月17日～20日に、「13th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-2012)」(第13回アジア固体イオニクス国際会議)が仙台市の東北大学片平キャンパスさくらホールで開催されました。チェアマンは東北大多元研の河村先生と水崎先生です。

この会議は、(故)高橋武彦名古屋大学教授の御尽力により設立された「アジア固体イオニクス学会(Asian Society on Solid State Ionics)」が主催し、1988年のシンガポールから隔年で開催されてきました。創設以来、これまでアジア地域の固体イオニクス分野の発展を促すため、日本以外のアジア各地(シンガポール、マレーシア、インド、スリランカ、中国、韓国)で開催され、日本の「固体イオニクス学会」からも様々な支援を行ってきました。

しかし、近年のアジア各国の経済発展や研究実力の向上等により、その役割を見直し、今後は各国がイーブンパートナーとして運営する事になりました。今回の日本・仙台での開催はそのような背景の下、前回の中国・武漢で実行委員会により決定されたものです。

前年の2011年3月11日に発生した東日本大震災のため、仙台での開催が危ぶまれましたが、関係者の多大な努力のおかげで、無事に開催することが出来ました。

会議の参加者数は159名で、海外からは59名が参加して頂きました。その内訳は、日本100、インド20、中国16、韓国7、マレーシア5、シンガポール3、インドネシア3、オーストラリア2、スリランカ2、フランス1であり、合計10ヶ国からの参加者が集まりました。発表件数は、Plenaryが3件、Tutorialが6件、Invitedが14件、Oralが44件、Posterが87件で、合計154件でした。



18日午前撮影されたACSSI-2012参加者の集合写真。

18日の開会式では、河村先生の開会挨拶に続いて、アジア固体イオニクス学会会長のB. V. R. Chowdariシンガポール国立大学教授、東北大学の伊藤貞嘉研究担当理事から御挨拶いただき、続いて東北大学災害科学国際研究所・Anawat Suppasri准教授に東日本大震災の被害と復興状況や日本の地震津波研究について特別講演をして頂きました。

引き続いてのPlenary lectureでは、シンガポール国立大・B. V. R. Chowdari先生(アジアにおけるイオニクスの歴史)、フランス・ボルドー固体化学研究所・Claude Delmas先生(Naインターカレーション化合物)、九州大・石原達巳先生(酸化物薄膜とSOFC)にそれぞれ御講演いただきました。

セッションは、2会場に分かれ、リチウム電池材料、燃料電池材料、イオニクス基礎などのテーマ毎に実施しました。また、初日の夕方にポスターセッションを行ないました。

19日の午後にはエクスカーショントとバンケットが行われました。エクスカーションでは塩釜港まで

移動してからフェリーに乗り、松島湾を観光しながら松島海岸まで移動しました。フェリー乗り場のマリングート塩釜は津波により一階が壊滅的な被害を受けたはずでしたが、今ではほとんど面影がなく復旧の早さに驚きました。その後に回った瑞巖寺の参道も津波で海水に浸ったようです。松島湾の島々で津波が弱まったため、本堂までは届かなかったとのこと。バンケットでは、利府太鼓の演奏や、ACSSIでは恒例となっている各国の歌の披露などが行われました。



バンケットで挨拶する水崎先生と東北大学スタッフ。

20日には、チュートリアル講演会を一般公開で行いました。これは若手研究者や学生向けに固体イオニクス分野で活躍する著名な先生方に解説的な講演をして頂く趣旨で東北大多元研と共同で企画しました。講師の先生としては、東京大・山口周先生（ナノイオニクス）、ソウル国立大・Han I11 Yoo先生（混合導電体の欠陥化学）、産総研・横川晴美先生（SOFC）、豊田中研・右京良雄先生（Liイオン電池）、京都大・内本喜晴先生（放射光を用いたLiイオン電池評価）、J-PARC・川北至信先生（準弾性中性子散乱実験）に御願いし、大変好評でした。

閉会式では、次回のACSSI（シンガポール）を主催するシンガポール国立大学のStefan Adams先生から紹介が行われました。また、ポスター賞の授与式も行われました。

今回のACSSIは初の日本開催でしたが、まだアジアの一部の国とは経済的に差があり、滞在費や旅費が高くなってしまいます。そこで参加費を安く抑えるために、なるべく手作りで東北大のイオニクス関係者や学生のサポートで開催しました。その分を、海外からの若手参加者への補助に使わせていただき、最終的に13名の若手研究者に旅費・滞在費の支援を行いました。

プロシーディングスに関してはこれまでの分厚い冊子体を改め、今回、初めて電子媒体のプロシーディングスを導入しました。これにより、PDFで送られてきた原稿を掲載したCD-ROMを参加者全員に配布することになりました。また、World ScientificのホームページからUSD 108で購入することもできます。

最後に、お忙しい中ご講演をお引き受け頂いた先生方、国際会議に参加して頂いたすべての皆さまに心より感謝を申し上げます。次回のACSSI-14は、2014年にシンガポール国立大学・Stefan Adams先生のお世話で、シンガポール国立大学で開催される予定です。



次回の世話人Stefan Adams先生とその奥様。

国内客員教授講演会

凝固現象の数値シミュレーション

東京大学名誉教授・鈴木俊夫氏

日時：7月23日（月） 15:00～

場所：材料物性総合研究棟大会議室

参加者：25名

概要：組成的過冷却の理論からデンドライト成長の中立安定性基準にいたる凝固基礎研究の歴史とともに、その過程において数値シミュレーション果たしてきた役割を簡単に解説していただいた。さらに、新たな手法として今後の発展が期待される数値シミュレーションの事例として、フェーズフィールド法による包晶鋼凝固過程の解析、古典的分子動力学法による固液界面物性の評価、粒子法による凝固マクロ組織予測を紹介された。

第40回東北地区高分子若手研究会夏季ゼミナール

平成24年7月25-27日，於 仙台秋保温泉 岩沼屋，参加者数：80名

主題： 持続可能社会実現のための高分子材料

- (1) ブロック共重合体を用いた水中での簡便なナノ構造形成と生体材料応用

東大院工 岸村 顕広

- (2) ナノコーティングをベースとした金属ナノ構造体アレイの大面积作製とその機能化

九大I²CNER 藤川 茂紀

- (3) 高分子超薄膜と高効率・高機能

東北大多元研 三ツ石 力也

- (4) ソフト&ウェットマター工学によるグリーンイノベーション

山大院理工 古川 英光

- (5) 拡散と反応の調和が生み出すもの

三菱レーヨン株式会社 魚津 吉弘

- (6) 生分解性ポリエステルによる生体組織の修復効果を考える

帝人株式会社 兼子 博章

東北大多元物質科学研究所・九州シンクロトロン光研究センター 合同シンポジウム

平成24年7月30日、於 東北大学片平さくらホール 参加者数：77名

主題：多元的物質とシンクロトロン放射光が紡ぎ出すイノベーション

講演プログラム

開会挨拶（東北大多元研）河村純一

特別講演

1. 中性子ビーム利用基盤技術開発（日本原子力研究開発機構）加倉井和久
2. メモリーの超高密度化を目指す磁性材料そして記録方式（東北大多元研）北上 修

特別報告

3. 東北放射光施設構想の概要（東北大名誉教授）早稲田嘉夫、（東北大電子光理学研究センター）浜広幸、武藤俊哉、日出富士雄

招待講演

4. X線位相イメージングによる物質・材料評価（東北大多元研）百生 敦

一般講演

5. X線トポグラフィによるSiC結晶評価（産総研）山口博隆
6. 新規光電変換材料である超ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファスカーボンの分光法による構造評価（九州大院理工）吉武 剛
7. 高分子材料の炭素・酸素K殻吸収端における状態解析（住友ゴム工業(株)）金子房恵
8. 放射光分析を用いた辰砂釉の発色機構の研究（佐賀県窯業技術センター）白石敦則

招待講演

9. ナノ炭素材料の光電子分光解析（東北大多元研）高桑雄二

一般講演

10. 多層膜ミラー結像系によるEUVリソグラフィ用マスクの実波長観察（東北大多元研）豊田光紀
11. 放射光を利用した高温作動型燃料電池のその場計測（東北大多元研）雨澤浩史
12. X線回折現象を利用した金属組織ミクロ歪みへのアプローチ（東北大金研）佐藤成男
13. X線吸収分光を利用した複雑系化合物中有害元素の化学状態分析（東北大多元研）篠田弘造

ポスター発表

- P1 X線回折ラインプロファイル解析による金属組織における転位形成・再配列の定量評価への取り組み（東北大金研）佐藤成男
- P2 Green Rust(Cl^-)の酸化過程のその場測定（東北大多元研）吉野絢
- P3 固体酸化物形燃料電池用空気極の高速時間分解XAS測定（東北大多元研）雨澤浩史
- P4 ナノサイズ単一磁性体の磁化挙動（東北大多元研）菊池伸明
- P5 超高密度メモリ用高磁気異方性材料（東北大多元研）北上修
- P6 X-ray Talbot-Lau Interferometer for Time-Resolved Imaging of Soft Materials (Univ. of Tokyo) M. P. Olbinado

- P7 Talbot効果を利用した高感度X線位相差分顕微鏡（東北大多元研）矢代航
- P8 金属・合金ナノ粒子の合成とその局所構造（東北大多元研）篠田弘造
- P9 硬X線光電子分光法および赤外分光法によるSiO₂/Si基板上での多層グラフェン成長過程の研究（東北大多元研）尾白佳大
- P10 ダイヤモンドC(001)単結晶表面構造制御によるグラフェン形成過程の光電子分光による「その場」観察（東北大多元研）小川修一
- P11 酸化グラフェン還元過程における化学結合状態のリアルタイム光電子分光解析（東北大多元研）渡辺大輝
- P12 放射光分析を用いた辰砂釉の発色機構の研究（佐賀県窯業技術センター）白石敦則
- P13 PF-BL-11D 可変偏角分光器のフォーカス調整（東北大多元研）波多野忠
- P14 その場マイクロXAS測定による固体酸化物形燃料電池用多孔質電極における酸素ポテンシャル分布評価（東北大環境科学）藤巻義信
- P15 X線トポグラフィによるSiC結晶評価（産総研）山口博隆
- P16 超ナノ微結晶ダイヤモンド/アモルファスカーボン混相膜の光電変換素子への応用（九州大院理工）吉武 剛
- P17 DNA薄膜の軟X線分光研究（原子力機構）藤井健太郎
- P18 X線トポグラフィによる化合物半導体発光素子の結晶欠陥評価（大同特殊鋼(株)）加藤浩高
- P19 SAGA-LS光源加速器の状況（九州シンクロトロン光研究センター）江田茂
- P20 ビームスクレーパによる電子蓄積リングのビーム寿命評価（九州シンクロトロン光研究センター）金安達夫
- P21 SAGA-LS制御系の現状と更新（九州シンクロトロン光研究センター）岩崎能尊
- P22 SAGA-LS加速器のタイミングシステムの高度化（九州シンクロトロン光研究センター）高林雄一
- P23 SAGA-LSビームラインの状況（九州シンクロトロン光研究センター）岡島敏浩
- P24 DEI測定による各種材料の内部構造の非破壊観察(BL07)（九州シンクロトロン光研究センター）隅谷和嗣
- P25 X線トポグラフィシステムへの高温加熱器導入(BL09)（九州シンクロトロン光研究センター）石地耕太郎
- P26 室温から極低温下での角度分解光電子分光測定(BL10)（九州シンクロトロン光研究センター）吉村大介
- P27 XAFSによる金属酸化物の還元過程のその場観察(BL11)（九州シンクロトロン光研究センター）岡島敏浩
- P28 in-situ NEXAFS測定の開発(BL12)（九州シンクロトロン光研究センター）小林英一
- P29 大型デバイシェラーカメラの導入と構造変化の観察(BL15)（九州シンクロトロン光研究センター）隅谷和嗣

閉会挨拶（九州シンクロトロン光研究センター） 上坪宏道

研究交流会（於：片平さくらホール）

KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF2012)

名誉実行委員長：宮下徳治（高分子ハイブリッドナノ材料研究分野）

実行委員長：及川英俊（有機ハイブリッドナノ結晶材料研究分野）

事務局：三ツ石方也（高分子ハイブリッドナノ材料研究分野）

会期：平成24年8月29日～9月1日

会場：東北大学さくらホール、仙台国際ホテル

参加者数：262名（国内：172名、国外：90名）

主催：KJF2012実行委員会、東北大学多元物質科学研究所

共催：文部科学省ネットワーク型共同利用・共同拠点および附置研究所間アライアンス事業、
高分子学会、応用物理学会（有機分子・バイオエレクトロニクス分科会）、光化学協会、
仙台観光コンベンション協会

主題：有機光電子機能性材料に関する最新の研究成果発表と国際交流

光情報処理や有機太陽電池などの最先端研究分野においては、国内外の様々な分野の研究者が異なった視点より情報交換および交流をすることが益々重要になっている。本国際会議は日韓両国をはじめ、海外との研究者および大学院生が機能性有機分子・高分子材料の合成・物性・機能・応用分野で幅広い研究交流を通じて、有機デバイスとして実用化が期待されている有機トランジスタや有機太陽電池等に関する学術および産業応用の双方の視点での最新の研究動向を把握し、エレクトロニクス・フォトニクスを含む科学技術の理解・発展に寄与することにより、環境・エネルギー問題の克服が至上命題の将来に向けた次世代科学技術に関する主題を提案することを目的として開催した。また、本国際会議で報告された研究成果は、学術雑誌Molecular Crystals and Liquid Crystalsの特集号として刊行する。

<Oral Session Program>

August 30 (Thursday)

PL1 : Kwang-Sup Lee (Hannam University, Korea)

“Incorporating Silver Nanoparticles and Quantum Dots into Microstructures Fabricated by Two-Photon Lithography”

IL1: Hisao Ishii (Chiba University, Japan)

“High-Sensitivity Photoemission and Photoelectron Yield Spectroscopy of Organic Materials and their Interfaces: Direct Observation of Gap States”

O1: Takashi Isoshima (RIKEN, Japan)

“Giant Surface Potential and Spontaneous Noncentrosymmetric Molecular Orientation in Vacuum-Evaporated Films of 5-Halogenated Alq3 Derivatives”

IL2: O-Pil Kwon (Ajou University, Korea)

“Highly Efficient THz Wave Generators Based on Organic Electro-Optic Single Crystals”

IL3: Yasuchika Hasegawa (Hokkaido University, Japan)

“Brilliant Red-phosphors Composed of Eu(III) complexes with Asymmetric Coordination Structures”

O2: Shigeaki Obata (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan)

“Preferable Molecular Orientation of Poly(3-hexylthiophene) on Self-Assembled Monolayers: Molecular Dynamics Simulation”

O3: Sukon Phanichphant (Chiang Mai University, Thailand)

“Synthesis of Copolymer Thieno[3,4-b]thiophene and Benzodithiophene for Application in Solar Cells”

IL4: Kwanghee Lee (Gwangju Institute of Science and Technology, Korea)

“High-Efficiency Printed Polymer Solar Cells Introducing Novel Functional Interlayers”

IL5: Shinzaburo Ito (Kyoto University, Japan)

“Near Infrared Dye Sensitization of Polymer/Fullerene and Polymer/Polymer Thin Film Solar Cells”

O4: Taiho Park (Pohang University of Science and Technology, Korea)

“Size-selective Ion Transport in Dye-sensitized Solar Cells”

O5: Hironori Ogata (Hosei University, Japan)

“Fabrication and Characterization of Organic Solar Cells with Azaacene Derivatives”

IL6: Kyungkun Kim (Ewha Womans University, Korea)

“Effects of Carrier Recombination at the Bulk Heterojunction Layer/ Electrode on the Performance of Polymer Solar Cells”

IL7: Yun Hi Kim (Gyeongsang National University, Korea)

“New Organic Semiconducting Materials for Electronics and Photonics”

O6: Youngu Lee (Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology, Korea)

“Conjugated p-n Junction Materials for Organic Photovoltaic Devices : From Single Molecule to Polymer”

August 31 (Friday)

IL8: Shiyoshi Yokoyama (Kyushu University, Japan)

“Organic Material and Silicon Nitride Hybrid Nano-waveguides for Enhanced Optoelectronic Application”

IL9: Soo Young Park (Seoul National University, Korea)

“Manipulating Energy Transfer in Luminescent Molecular System”

O7: Nobuhiro Ohta (Hokkaido University, Japan)

“Unprecedented Electrical Conductivity Induced by Photoirradiation and Application of Electric Fields in Organic Materials”

O8: Jean-Charles Ribierre (Ewha Womans University, Korea)

“Non-linear Absorption Properties and Exciton Diffusion Processes in a Quinoidal Oligothiophene Derivative”

IL10: Takanori Fukushima (RIKEN&Tokyo Institute of Technology, Japan)

“Stimuli-responsive Soft Materials by Dense Integration of π -Electronic Building Blocks”

IL11: Dong Hoon Choi (Korea University, Korea)

“High-mobility Donor-Acceptor Alternating Conjugated Copolymers and their 1-D Nanostructures”

O9: Dai Taguchi (Tokyo Institute of Technology, Japan)

“Direct Probing of Internal Electric Field in Fullerene Diode using Electric-field-induced Second-harmonic Generation”

O10: Ho-Sung Song (Pusan National University, Korea)

“Study on the Low-band Gap Polymers Based on Diketopyrrolopyrrole for Organic Photovoltaic Applications”

IL12: Tae-Woo Lee (Pohang University of Science and Technology, Korea)

“Flexible Organic Electroluminescent Devices Using Graphene Anodes”

O11: Seong Il Yoo (Pukyong National University, Korea)

“Energy Transfer in the Hybrid Assemblies of Diblock Copolymer Micelles”

O12: Atsushi Aoki (Nagoya Institute of Technology, Japan)

“Effect of PEDOT/PSS Layer on Light-Emitting Electrochemical Cell based on Trisbipyridine Ruthenium Complex”

HPL1: Tokuji Miyashita (Tohoku University, Japan)

“Hybrid Polymer Nano-sheet Assemblies toward Flexible Electronics and Photonics”

September 1 (Saturday)

IL13: Bumjoon Kim (KAIST, Korea)

“Effects of Solubilizing Group Modification in Fullerene Bis-adducts on Normal and Inverted Type Polymer Solar Cells”

IL14: Jang-Joo Kim (Seoul National University, Korea)

“Photoconductivity of C₆₀ as an Origin of Bias Dependent Photocurrent in Organic Photovoltaics”

O13: Toshihiko Kaji (Institute for Molecular Science, Japan)

“Effect of Co-evaporant Induced Crystallization on Needle Growth of Phthalocyanine Thin Films”

O14: Yasuto Hoshikawa (Tohoku University, Japan)

“Preparation of Enzymatic Electrode Using Carbon-Coated Anodic Aluminum Oxide Film with Vertically Aligned One-Dimensional Nanopores”

IL15: Mitsutoshi Masuda (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan)

“Organic nanotubes for intelligent nanocapsules”

IL16: Hiroki Ago (Kyushu University, Japan)

“Epitaxial CVD Growth of Graphene”

O15: Han Young Woo (Pusan National University, Korea)

“Molecular Beacon Aptamer Based ATP Detection”

- ・ 特別基調講演： 1 件
- ・ 基調講演： 1 件
- ・ 招待講演： 1 6 件
- ・ 口頭発表： 1 5 件
- ・ ポスター発表： 1 6 8 件

ベースメタル研究ステーションワークショップ 鉄鋼精錬プロセス研究の最先端

日時 平成24年9月10日（月） 11:00～17:50

場所 東北大学多元物質科学研究所材料物性総合棟大会議室

参加者 22名

1. Thermodynamic Investigation of Mn-V-O System in View of Application to Steel Making and Casting Practice.

Prof. Hae-Geon Lee, POSTECH

TiSを水素トラップサイトとして使った珪瑯鋼で疵やノズル閉塞の問題。Ti-freeとしてMn, V鋼に着目。モールドフラックスにMn-V-O系介在物が固相のまま混合する課題が発生。MnO-V₂O₃系はP₂O₅により状態図が変化し、低P₂O₅でVO_xが3価(V₂O₃)から2価(VO)に変わりMnO-rich側でMnOへの溶解度が増す。MnV₂O₄スピネル相の境界もP₂O₅に依存し、MnO飽和、V₂O₃飽和組成での標準生成自由エネルギーを評価した。この結果を用いてMn-V-O系介在物が溶解できるモールドフラックス組成と介在物組成を提示した。

2. Mechanism of Hot Metal Dephosphorization by BOF Slag in Torpedo Cars.

S. Kimura, Kobe Steel

脱炭スラグを粉砕しインジェクションフラックスに混合した結果、スラグ中 free CaO がほとんどなくなった。脱炭スラグ 100%の場合でも脱リン率はやや低下するが支障のない範囲であった。ラボ試験によれば 2CaO・SiO₂での脱リン速度はCaO-Fe₂O₃よりも低く、また、脱炭スラグ中のP₂O₅濃度は3%以下であれば脱リンに影響しない事がわかった。

3. Behavior of Jet from Top-Lance in BOF

K. Naito, Nippon Steel

転炉上吹きランス噴流について、単孔噴流、多孔噴流、燃焼場での噴流、浴面に及ぼす物理的影響等について、冷間試験やCFDモデル計算を紹介。不適正膨張挙動を利用したランス設計、噴流の干渉・合体を抑制する条件の解明、スピittingの抑制条件等を明らかにした。またCFDモデルは不適正膨張には適用が難しいが、噴流の干渉・合体へは適用可能である事を示した。

4. Fundamental research on a rational steelmaking slag recycling system by phosphorus separation and collection.

K. Nakase, JFE Steel

スラグを還元して高リン溶銑を製造し、それを脱リンすることで高Pスラグを製造するプロセスを紹介。スラグの還元の際には高塩基度スラグのため粒鉄の分離性が悪く高温処理が必要になる。また、70%以上のリンがスラグから除去されるが、一部は気化脱リンされていると考えられる。また、1%Pを含む溶銑を脱リンすると純粋な3CaO・P₂O₅が得られた。

5. Effect of Agitation on Crystallization Behavior of CaO-SiO₂-R₂O (R = Li, Na or K) flux Characterized by Electrical Capacitance Measurement

N. Saito, Kyushu Univ.

せん断力のある場での固相の析出を測定するために電気容量法を採用した。攪拌円盤と坩堝間の電気容量を測定した結果、明確に固相析出に伴う変化が明確に測定され、回転速度増加とともに結晶化

温度が増加した。せん断力は結晶化の活性化エネルギーより非常に小さいため、この効果は拡散距離が小さくなったためと推定される。

6. Agglomeration and adhesion to bubble of inclusion particles in liquid metal.

S. Shimazaki, Tohoku Univ.

乱流場で固体粒子の気泡への付着除去速度を水モデルで測定。除去速度定数は接触角が 90° 以上で急激に増加し、気泡1個当たりの除去速度は攪拌を増加するとかえって減少した。合体についても水モデルによりHamaker定数を評価した。これらを合体させたモデルを構築した結果、測定値と良い対応を示した。

7. Cold model study on liquid-liquid mass transfer by gas or mechanical stirring.

Y. Kato, Okayama Univ.

液／液間物質移動係数を水-流動パラフィン系で測定し、ガス攪拌と機械攪拌を比較した。機械攪拌では、インペラーと渦深さの関係でエマルジョン挙動が大きく異なった。また、機械攪拌でエマルジョンが生成しない範囲では同じ攪拌エネルギーではガス攪拌の方が有利だが、エマルジョンが生成するほど機械攪拌が有利になることがわかった。

8. Effect of ultra sound on gas-liquid reaction under gas injection condition.

K. Okumura, Nagoya Inst. Tech.

ガス吹き込み時の超音波を付与することで気泡を微細化させ、気／液反応速度を促進する事を目的として水モデル実験を行った。超音波の効果は見かけの濡れ性を改善させる点にあるため、ノズルに超音波を付与すると気泡が広がらず微細化できる。その結果、気泡による脱ガス速度も増加した。

以上

アンチセンス・遺伝子・デリバリーシンポジウム2012

第22回アンチセンスシンポジウム
第12回遺伝子・デリバリーシンポジウム

平成 23 年 9 月 24-26 日, 於 仙台市民会館, 参加者数: 200 名

主催: アンチセンス DNA/RNA 研究会
遺伝子・デリバリー研究会
東北大学多元物質科学研究所共催: 5 大学附置研究所間「ナノマクロ物質・デバイス・システム創製アライアンス」
物質・デバイス領域共同研究拠点

主題: アンチセンス・遺伝子・デリバリーに関する研究発表

特別講演

- (1) 松田 彰先生 (北大・薬)
「4'-チオオリゴリボヌクレオチド誘導体による核酸創薬への展開」
- (2) 丸山 一雄 先生 (帝京大・薬)
「超音波を利用したデリバリーシステムと治療」

依頼講演

- (1) 泊 幸秀 先生 (東大・分子細胞生物学研究所)
「RNAサイレンシング複合体の形成と機能」
- (2) 中島 信孝 先生 (産総研)
「大腸菌の遺伝子のアンチセンス RNA による発現抑制」
- (3) 水谷 隆之 先生 (株) IZM
「人工エクソソームによる次世代核酸医薬品の開発」
- (4) 櫻井 和朗 先生 (北九州市立大学・国際環境工学部)
「抗原提示細胞上の多糖認識受容体 Dectin-1 を経由した核酸医薬の DDS」
- (5) 高倉 喜信 先生 (京都大・薬)
「遺伝子・核酸医薬のデザインとデリバリーの最適化」
- (6) 菊地 利明 先生 (東北大病院・呼吸器内科)
「遺伝子治療の回顧と展望」

(一般発表)

壽 悠太郎	大阪大学大学院	新規架橋型人工核酸の合成と機能評価: グアニジノ基による架橋部へのカチオン導入の効果
兒玉 哲也	名古屋大学	チミン塩基をもつセレンメチレン架橋型人工核酸の合成と基本的性質
高山 典子	群馬大学大学院	ダンベル型構造を持つ消光剤フリーなモレキュラービーコン
野村 勇作	北海道大学	ナフチリジン-イミダゾピリドピリミジン塩基対を用いた選択的転写反応

		の検討
山田 健司	東京工業大学大学院	チオカルボニル基を有する修飾塩基の連続導入による三重鎖形成能の向上
長田 健介	東京大学	遺伝子発現効率の向上を目指したブロック/ホモポリマー混合ポリプレックスミセルの構築と全身投与による膵臓がん治療への応用
芳原智恵子	大妻女子大学	結核菌抗原遺伝子をコードしたプラスミド複合体の調製と動物臨床の応用
岡本 彩香	静岡県立大学	抗体修飾脂質ナノ粒子を用いたsiRNAデリバリー技術の開発
仁科 一隆	東京医科歯科大学	アンチセンス核酸の脳脈絡叢へのデリバリー
清水かほり	大阪大学大学院	DDSを指向したRNA二重鎖結合性オリゴカチオニックペプチドの合成
前田 雄介	東京大学	マイクロRNAを利用してウイルス遺伝子の発現を抑制可能なアデノウイルスベクターの遺伝子導入特性に関する検討
趙 國璽	九州大学	PLL-based biodegradable vectors for efficient gene expression in cancer cell based on intracellular signaling
小林 昇平	(独) 情報通信研究機構	生細胞内導入DNAビーズのBAF依存的なオートファジー回避
河合 祐人	理化学研究所	蛍光発生プローブによるスプライシング反応の解析
坂本 隆	北陸先端科学技術大学院大学	高速光架橋能をもつアンチセンス核酸による細胞内遺伝子発現制御
柴田 篤志	九州大学	クロスリンク核酸を用いたmRNAの修飾と翻訳への影響
和田 健彦	東北大学	モジュール法を用いたガン細胞特異的遺伝子治療薬を指向した高い細胞膜透過性と細胞内環境応答性を有する新規ペプチドリボ核酸の設計・合成と遺伝情報発現制御
西川 元也	京都大学	多足型核酸構造体-ポリポドナーの設計と構造・機能解析
梅木 佑夏	京都大学	注射投与可能なDNAハイドロゲルのレオロジー解析と抗原デリバリーへの応用
鳥谷部尚之	北海道大学大学院	新規pH応答性ポリカチオンを用いた“細胞質”動態制御型siRNAキャリアーの有用性と評価
串尾 聡之	九州大学大学院	pH及び細胞内シグナル異常の二重応答性遺伝子キャリアー開発
小暮健太郎	京都薬科大学	腫瘍環境に応答して表面物性を変化させるナノキャリアーの開発
松井 雅之	テキサス大学	遺伝子プロモーターを標的としたdsRNAによるCOX-2遺伝子の発現活性化とその作用機序
丸山 豪斗	理化学研究所	短鎖RNAを用いた細胞内ビルドアップ型siRNA戦略
吉良 太孝	徳島大学大学院	ケミカルツールを利用したRNA干渉の発現機構解明
松山 洋平	京都工芸繊維大学	RISC機能の制御を目指した光架橋性アンチセンス核酸の開発(II) 光架橋性アンチセンス核酸のRISC機能阻害機構解析
安原 秀典	大阪大学大学院	抗ApoC-IIIアンチセンス核酸による高トリグリセリド血症治療薬の開発

ポスター発表： 79 件

企業発表：株式会社ボナック「新規長鎖 RNA が拓く RNAi 治療薬の開発」

詳細は講演要旨を参照

窒化物半導体国際ワークショップ

Intensive Discussion on Growth of Nitride Semiconductors

平成 23 年 10 月 22-23 日, 於 東北大学 片平さくらホール, 参加者数: 51 名

窒化物半導体は、省エネルギーの発光素子や高密度DVD用ピックアップ素子として用いられているだけでなく、その物性値からは、高周波・高出力・高耐圧・高温動作スイッチング素子用材料としても期待されている。また、太陽電池用材料としても期待されている。窒化物半導体を用いたエレクトロニクスの飛躍的發展のためには、素子に用いられる薄膜の高品質化が必要であり、エピタキシャル成長技術を見直す必要がある。また、InN-GaN系には相分離領域があり、緑色LEDでは相分離が生じており、その光出力は青色に較べて一桁ほど低いことも問題である。本国際ワークショップでは、この分野で毎年開催されている1000人規模の国際会議とは異なり、第一線で活躍する研究者間で緊密に議論し、当該分野における将来の方向性を見出すことに加え、国際的な共同研究ネットワーク形成と若手研究者の育成を目的とするため50名規模に抑えた。また、ワークショップ開催中、津波被害の大きかった東松島方面へ被災地の視察を行った。

本ワークショップでは、8名の外国人講演者および14名の国内講演者を招待講演者として招聘した。聴衆を含めると参加国数は、日本を含む欧米・アジアから9か国に及んだ。参加人数は51名である。

本ワークショップは、当研究所「多元研プロジェクト」および「金属材料研究所国際共同研究センターワークショップ」の支援に基づいて開催した。また、開催にあたり、応用物理学会東北支部からも多大なる援助をいただいた。ここに記して感謝申し上げます。

Topics I InN

- (1) InN grown by Pressurized-Reactor MOVPE

東北大学金属材料研究所 松岡隆志

- (2) InN and In rich group III-nitrides : synthesis, basic materials properties and applications

Lawrence Berkeley National Laboratory, W. Walukiewicz

- (3) Growth of InN and related materials using DERI method

工学院大学 山口智広

- (4) Growth of InN by the conventional, ArF excimer laser-assisted, and Pt catalyst-assisted MOCVD method

福井大学工学研究科 山本暁勇

- (5) High-Speed Growth of InN using a two-stage source generation HVPE system

東京農工大学大学院工学研究院 富樫理恵

Topics II InGaN and InAlN

- (1) Infrared measurements in the study of III-nitrides

千葉大学工学研究科 石谷善博

- (2) Phase separation in III-nitride alloys

STR Group-Soft-Impact, Ltd., Sergey Yu. Karpov

- (3) Growth of High-In content InGaN films for long wavelength emitters

National Chung Hsing Univ., Prof. Dong-Sing Wu

- (4) Raman Studies of AlInN

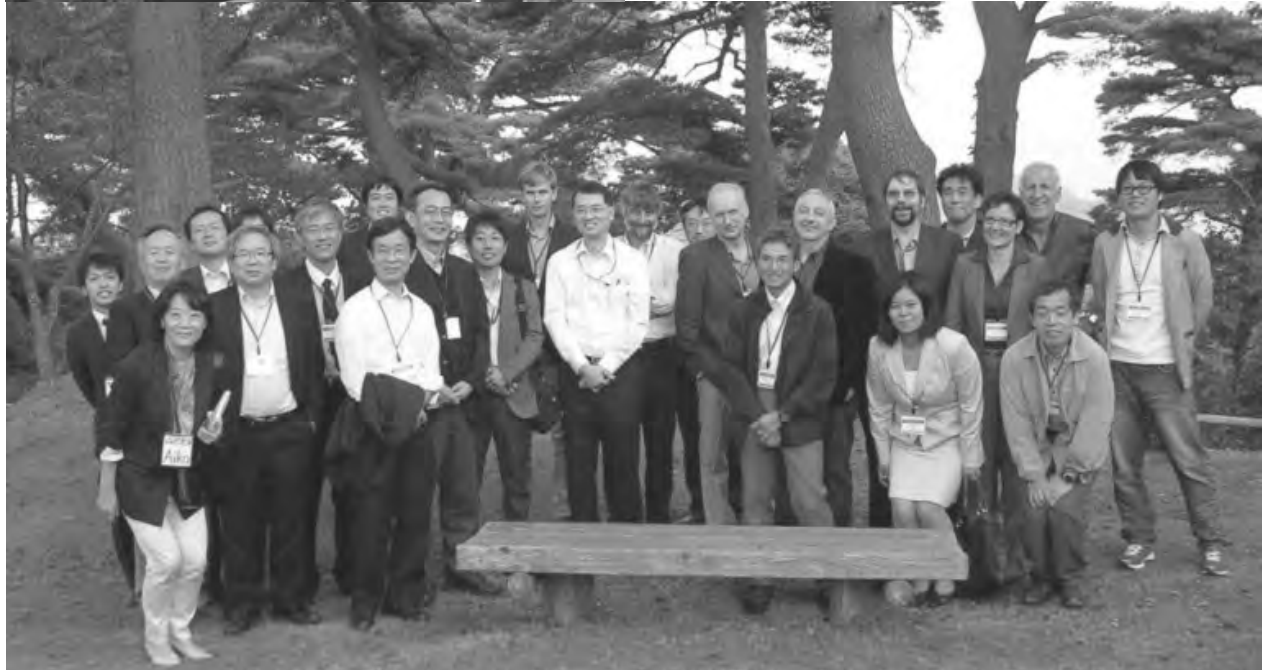
京都工芸繊維大学基盤科学系 数理・自然部門 J. G. Kim

Topics III AlGaN

- (1) Present status and future prospects of AlGaN for nitride-based electrical devices
独立行政法人 情報通信研究機構 未来 ICT 研究所 東脇 正高
- (2) MOVPE growth of AlGaN on AlN/sapphire and its application of light source using electron-beam excitation
三重大学大学院工学研究科 三宅秀人
- (3) Nitride Devices fabricated with pulsed sputtering deposition(PSD)
東京大学生産技術研究所 藤岡 洋
- (4) Polarization doping : new opportunities for III-nitride optoelectronics
STR Group-Soft-Impact, Ltd., Sergey Yu. Karpov
- (5) Epitaxial lateral overgrowth for AlGaN devices
Ferdinand-Braun-Institut, Markus Weyers
- (6) Time-resolved luminescence and positron annihilation studies on high AlN mole fraction AlGaN alloys
東北大学多元物質科学研究所 秩父重英

Topics IV Crystal Growth

- (1) Developing AlN substrates for UV-C Optoelectronic applications
Crystal IS, Inc., Leo J. Showalter
- (2) Preparation of low dislocation density and deep-UV transparent AlN substrates by hydride vapor phase epitaxy
東京農工大学大学院工学研究院 熊谷義直
- (3) Homoepitaxial growth of AlN layer on nitride sapphire using Ga-Al flux method and its growth mechanism
東北大学多元物質科学研究所 福山博之
- (4) Applicability of solid-source solution growth (3SG) method to the AlN bulk growth
九州大学 応用力学研究所 寒川義裕
- (5) Growth of bulk GaN
Institute of high pressure physics PAS, M. Bockowski
- (6) Development and experimental validation of a thermal model for the ammonothermal reactor and possibilities for in-situ insight into the ammonothermal growth process
Fraunhofer Institute for Integrated systems and device technology, E. Meissner
- (7) Growth of free standing semipolar GaN on patterned sapphire substrates by Hydride Vapor phase epitaxy
山口大学 大学院理工学研究科 只友 一行
- (8) Study of nucleus and spiral growth mechanisms of GaN using selective-area MOVPE on GaN bulk substrate
NTT 物性科学基礎研究所 赤坂哲也



2012 高分子学会東北支部研究発表会

平成 24 年 11 月 15, 16 日, 於 東北大学 WPI 本館 2 階大会議室, 参加者数: 100 名

11月15日(木)

<9:30 - 10:30> [座長 藪 浩]

A01 様々な重合条件下でのイソチオウロニウム型あるいはイソウロニウム型イオン液体を開始剤とするラジカル重合の重合挙動

(東北生活文化大) ○菅野 修一

A02 メトキシビフェニル基をメソゲンとするポリ(メタクリレート)の ATRP 法による合成

(東北大多元研¹、高知大理²、東工大資源研³) ○小林 翔¹、田口 怜¹、久保 祥一¹、波多野 慎悟²、彌田 智一³、中川 勝¹

A03 鈴木-宮浦クロスカップリング重合による耐熱性を有する芳香族ポリケトン蛍光材料の合成

(山形大院理工¹、分子研²) ○熊谷 浩晃¹、塚本 匡¹、前山 勝也¹、桜井 英博²

A04 ジフェニルアミノトリアジン含有ポリイミドの合成と特性

(岩手大院工) ○齋藤 友、芝崎 祐二、大石 好行

<10:45 - 11:40> [座長 久保 祥一]

S01 (招待講演) 自己支持性高分子超薄膜のナノ構造・物性制御とバイオデバイス展開

(東北大WPI-AIMR) ○藤枝 俊宣

A05 シルセスキオキサンを用いた光酸化SiO₂超薄膜の機能材料への応用

(東北大多元研) ○園部 和輝、三ツ石 方也、宮下 徳治

A06 ドーパミン含有高分子ナノシートのハイブリッド集積への応用

(東北大多元研) ○内山 駿、三ツ石 方也、宮下 徳治

<11:40 - 12:10> [座長 前山 勝也]

A07 分子接着剤, 6-(3-トリエチルプロピルアミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオールモノナトリウム塩を用いたチタンとエポキシ樹脂の接着

(㈱朝日FR研¹、㈱いおう化学研²、岩手大院工³) ○行田 和起¹、山口 和明¹、渡辺 延由¹、高木 和久¹、森 克仁²、工藤 孝廣²、森 邦夫³

A08 ハニカム状多孔質膜上でのフジツボの着生挙動

(東北大多元研¹、東北大WPI-AIMR²) ○阿部 賢太郎¹、神野 達哉¹、室崎 喬之²、下村 政嗣^{1,2}

<13:30 - 14:15> [座長 小林 厚志]

A09 CS₂の溶液重合挙動と得られたポリマーの特性

(山形大院理工) ○四釜 拓生、落合 文吾

A10 2本腕PHICマクロモノマーの合成とロッドブラシの分子鎖形態

(山形大院理工) ○金子 典史、鳴海 敦、川口 正剛

A11 RAFT重合によるエポキシ基含有ブロック共重合体の精密合成とクリックケミストリーを用いた選択的修飾

(山形大院理工) ○宮城 立、中林 千浩、森 秀晴

<14:15 - 14:45> [座長 鳴海 敦]

A12 ポリシロキサンを基盤とする四級イミダゾリウム塩の合成とその物性

(日大院工¹、日大工²) ○市川 司¹、石井 祐矢¹、児玉 大輔²、根本 修克²

A13 スピロシクロペンタジチオフェン-4, 9-フルオレン骨格を有するポリ(シリアリーレンシロキサン)誘導体の合成とその物性

(日大院工、日大工²) ○花村 仁嗣¹、浪波 裕朗¹、服部 龍一²、根本 修克²

<15:00 - 16:10> [座長 中林 千浩]

- S02 (招待講演) 均一な分子量をもつ糖タンパク質の合成
(東北大院工) ○吉田 尚生、酒井謙介、小林 厚志、正田 晋一郎
- A14 アラニン部位を有する (1-ピレニル) ブタジイン誘導体の合成と構造・物性評価
(山形大院理工) ○佐藤 昭礼、帯刀 陽子、岡田 修司
- A15 DNAフィルムの水和構造と血液適合性
(山形大院理工) ○稲村 恒、田中 賢
- A16 一部のヒドロキシル基を保護した多分岐状ポリグリシドールの合成とミセル化挙動
(岩手大院工¹、UNIST²) ○及川 友理恵¹、Byeong-Su Kim²、大石 好行¹、芝崎 祐二¹

<16:25 - 17:25> [座長 室崎 喬之]

- A17 PAN/DMSO/H₂O系におけるゲル化の精密解析
(山形大院理工) ○富田 直人、松葉 豪
- A18 磁性イオンゲルのレオロジー特性
(山形大院理工) ○中川 和音、三俣 哲、沖本 治哉、佐野 正人
- A19 ポリ乳酸-ポリカプロラクトンマルチブロック共重合体の合成と医療分野への応用
(秋田大院工) ○寺境 光俊、竹山 佑樹、グエン ティー スエン、松本 和也
- A20 アミノ酸NCAの重合の再考45: グルタミン酸ベンジルエステルの固相重合のトポケミカル的な要素
(福島大理工) ○金澤 等、稲田 文、中村 和由、川口 光士郎

11月16日(金)

<9:00 - 9:45> [座長 小野寺 恒信]

- B01 Poly(2-methoxyethyl acrylate)類似体と相互作用する水の構造解析
(山形大院理工) ○岩田 幸久、福島 和樹、小林 慎吾、田中 賢
- B02 ポリカルボキシベタインメタクリレートの水の構造解析
(山形大院理工) ○滝村 翔、福島 和樹、小林 慎吾、田中 賢
- B03 ナイロン6の結晶構造の降温速度依存性
(山形大院理工) ○櫻井 正之、松葉 豪

<9:45 - 10:15> [座長 落合 文吾]

- B04 低分子芳香族化合物がカプセル化された含フッ素スルホン酸誘導体/シリカナノコンポジットの調製と耐熱性
(弘前大院理工¹、日本化学工業²) ○相馬早紀¹、菊池実恵子¹、小玉 春²、杉谷 正²、沢田英夫¹
- B05 フルオロアルキル基含有ビニルトリメトキシシランオリゴマー/炭酸カルシウムナノコンポジットの調製と熱安定性
(弘前大院理工¹、弘前大農生²、LIXIL³) ○井戸向 さつき¹、齋藤 禎也¹、對馬 優聖²、掛樋 浩司³、加藤 嘉洋³、三浦 正嗣³、井須 紀文³、沢田英夫¹

<10:30 - 11:25> [座長 松井 淳]

- S03 (招待講演) Hierarchically Assembled Ultrathin Films of Polymer and Carbon Nanomaterials: Multilayered Opportunity
(Interdisciplinary School of Green Energy, UNIST) Sueun Lee, Eunyong Seo, and
○Byeong-Su Kim
- B06 ヒドロシリル化反応を用いたポリエーテルケトン-ポリシロキサンマルチブロック共重合体の合成と特性
(秋田大院工) ○古室 仁、松本 和也、寺境 光俊
- B07 液相中での酸を使用しないグラフェン合成法の開発
(山形大院理工) ○曾部 雄平、沖本 治哉、佐野 正人

<11:25 - 11:55> [座長 増原 陽人]

B08 低/高屈折率有機-無機ハイブリッド材料を用いた多層膜フィルターの作製

(東北大多元研) ○石戸 洋太、上原 卓也、杉原 興浩、中川 勝

B09 ハイパーブランチポリグアナミンの合成と性質

(岩手大院工) ○東本 玄太、芝崎 雄二、大石 好行

<13:00 - 13:55> [座長 芝崎 祐二]

S04 (招待講演) オールポリマー有機薄膜太陽電池を指向した電子輸送性材料の開発

(山形大院理工) ○中林 千浩、森 秀晴

B10 塗布型電子注入・輸送層による高分子有機ELの高効率化

(山形大院理工¹、山形大有機エレクトロニクス研究センター²) ○高橋 省吾¹、夫 勇進^{1,2}、千葉 貴之²、笹部 久宏^{1,2}、城戸 淳二^{1,2}

B11 溝呂木-Heckカップリング重合による溶解性に優れたポリアリーレンビニレンケトン蛍光材料の開発

(山形大院理工) ○塚本 匡 前山 勝也

<13:55 - 14:25> [座長 松葉 豪]

B12 ラジカル開環重合によるアントラセン-ピリジン交互型ポリマーの合成と光特性解析

(山形大院理工) ○井上 翔太、中林 千浩、森 秀晴

B13 4-(ジメチルアミノ)フェニルブタジイン誘導体のCT錯体化と固相重合

(山形大院理工) ○金子 翔太、石井 信次、帯刀 陽子、岡田 修司

<14:40 - 15:25> [座長 平井 悠司]

B14 フッ化物イオンの選択的捕集を目的としたウレア結合を有する高分子材料の開発

(山形大院理工) ○君島 久士、前山 勝也

B15 系中で分岐モノマーを合成する水中からの重金属回収に向けた親水性含イオウ分岐ポリマーの合成

(山形大院理工) ○長谷川 康太、落合 文吾

B16 単分子膜修飾金薄膜上での光硬化性樹脂の光ナノインプリント成型挙動

(東北大多元研) ○上原 卓也、富岡 辰弥、久保 祥一、中川 勝

<15:25 - 16:10> [座長 藤枝 俊宣]

B17 陽極酸化アルミニウムモールドによるポリイミド膜のパターン作製

(東北大多元研¹、東海大院工²) ○中谷 顕史¹、尹 哲民¹、鈴木 沙耶花²、長瀬 裕²、中川 勝¹

B18 高度に配列制御されたシリカ微小球を鋳型としたポリイミド逆オパール構造

(東北大多元研) ○小野寺 恒信、林 武、石坂 孝之、笠井 均、及川 英俊

B19 ポリブタジエン粒子とシリカ粒子からなる集合体膜の形成と多孔化

(東北大多元研¹、東北大WPI-AIMR²) ○佐藤 浩喜¹、金原 雅晃¹、齊藤 祐太¹、下村 政嗣^{1,2}、藪 浩¹

東北大学多元物質科学研究所 素材工学研究懇談会

鉄鋼製造プロセスにおけるエネルギー・環境問題とその解決策

平成24年11月16日、於 東北大学片平キャンパスさくらホール、参加者：122名

主催 東北大学多元物質科学研究所

共催 物質・デバイス領域共同研究拠点、

東北大学多元物質科学研究所サステナブル理工学研究センター

後援 日本鉄鋼協会東北支部、日本金属学会東北支部

1) 低炭素製鉄の可能性と限界評価 東北大学・有山達郎

世界的には2050年には生産が2倍近くまで伸びるためCO₂発生は現状の1/3にする必要があり、技術で解決する必要がある。製鉄所はエネルギーの有効利用の仕組みが確立されているので、削減する余地が少ない。シーズは低温化して還元平衡を制御し未利用のCOを減少させる事やバイオマスや廃プラ利用による脱炭素。低温化のためコークスのガス化を促進するため触媒として鉄を入れる(フェロコックス;CIC)等の様々なシーズが出ている。

2) CO₂削減を目指した製鉄プロセスの進展 JFE スチール・佐藤道貴

焼結・コースク・高炉での各Proj. (高PCI、廃プラ+LNG利用、混合装入、CIC(フェロコックス)) の位置づけと紹介。混合装入とは焼結層にコークスを混合させる技術で、フェロコックスの場合も混合装入技術を使う。炉頂ガスからCO₂を分離してリサイクルすればCO₂は15%削減が可能。その他、焼結関係での技術開発例も紹介。開発には10年以上のスパンが必要。

3) 高炉操業に及ぼす装入物品質の影響評価に関する検討 新日鐵住金・宇治澤優

製鉄は原燃料事情がどう変わろうと安定操業しなければならない。1960年代に自溶性焼結鉱が開発されて還元材比は半減した。その後は、PCI比は上がったが還元材比は500kg/tで一定。従来の品質指標は慣例であり定量化が必要。焼結鉱品質(低SiO₂化)は融着帯の通気抵抗に大きな影響があり、コークスの反応性と同時に焼結鉱の反応性を高めることで低温化が可能になる。

4) 還元鉄を利用した鉄鋼製造プロセス 神戸製鋼・田中英年

スクラップの蓄積、シェールガスによる天然ガス価格低下という背景で、還元鉄には電気炉向け清浄鉄源、高炉補完という要求がある。MIDREX(シャフト炉、天然ガス)が全世界の60%を占める。排ガスと天然ガスをリフォーマーで反応させH₂, COを生成し還元を使う。COREXや石炭ガス化の排ガスを使うプロセスも実用化。石炭ベースは回転炉床(RHF)。ITmk3のナゲットにはPが0.01-0.02%、Sが0.05-0.07%含まれる。国内需要だけ見るとEF比率は増えている。

5) CVI(化学気相浸透法)製鉄の可能性 北海道大学・秋山友宏

劣質鉄鉱石のナノ細孔(数nm)にバイオマス起因のタール蒸気から炭素を析出させ鉱石・炭素の近接配置を実現させる。900℃に昇温するだけでFeO又はFeまで高速に還元できる。熱力学的にはグラファイトより非晶質炭素の方がFeOの還元温度を100℃低下できる。結晶水が多いものほど乾燥後に細孔が多くなり有利。KRスラグにもCVIで炭素が析出できる(C濃度12%)。

6) パイロリサイクル 大阪大学・中本将嗣

乾式プロセスは安価に大量処理ができるが高純度化が難しく消費エネルギーが大きい。その研究例

を紹介。銅鉄2相分離をベースとしたレアメタル回収では、分配係数を利用しCu相に濃化させる可能性がある。HEVモーターを溶解させDyやNdをCu相に一旦濃縮させ、それをCu製錬工程で回収。Nd磁石製造で発生するスラッジを還元処理でFe(L)とレアアース酸化物に分離。

7) 電炉ダスト処理の重要性と問題点 東北大学・長坂徹也

日本における亜鉛の物質フローを見ると一部がリサイクルされているにすぎない。亜鉛メッキ中の亜鉛のうちでスクラップに行くのは一部で大部分はストック。ウエルツ法は還元プロセスでありながら回収されるのは粗酸化亜鉛で残渣処理(Fe主体だがPbやハロゲン等を含む)も問題。新しいコンセプトは1000℃程度で ZnFe_2O_4 とCaOを反応させZnOを生成させる方法。

8) 電炉におけるダスト減容化、改質技術 愛知製鋼・坪根聡

ダストにはFe:28%、Zn:20%だがPbやClも高い。主鉱物相は ZnFe_2O_4 で国内はウエルツが67%。MEFOSでは石炭+ダストを電気炉 injection。吹き込み時のダストを別回収し高Zn濃度化。愛知製鋼ではダストのみをスラグと金属界面をめがけて injection。65%はスラグ、25%が再ダストだがZn、Pbはほぼ全量2次ダストに行きZnOとして回収される。

9) 製鋼スラグの海域利用 東北大学・井上亮

製鋼スラグの特徴と現状の活用と新しい利用方法を紹介。その中で、磯焼け修復や青潮防止に対する製鋼スラグの寄与について紹介。スラグを腐植物質とともに使うことでFeがキレート化されて海域に供給され、その Fe^{2+} が有効に作用する。その他、様々な方法で製鋼スラグを沿岸地域で利用する試みが各地で行われている。

10) 製鋼スラグによる被災農地の再生 東北大学・北村信也

震災による津波で広大な農地が被災し、その再生が復興には欠かせない。津波の害は土壌の塩基バランスが乱れた事に起因する。そこで製鋼スラグから溶出されるCaイオンや珪酸イオンを活用して、津波で濃化したNaを除去し灌漑で痩せた土壌を改良する技術を開発している。ポット試験や圃場試験で良い結果が出始めている。

以上
文責・北村

**東北大学多元研が
素材懇を開催**

東北大学多元物質科学研究所は先週16日、仙台市内の東北大学片平さくらホールで「第21回素材工学研究懇談会―鉄鋼製造プロセスにおけるエネルギー・環境問題とその解決策―」写真Ⅱを開催した。新日鉄住金、JFEスチール、神戸製鋼といった高炉メーカー

が、コークスなど装入物が及ぼす高炉操業への影響や CO_2 削減を
目指した技術的な取り組み、還元鉄を利用した鉄鋼製造プロセスなどについて。愛知製鋼が電炉ダストの処理技術、また東北大学、北海道大学や大阪大学がリサイクルや製鋼スラグの利用について講演を行った。

4～9月期決算

経常増益6.3億円

ヒロセ

ヒロセの12年4～9月期連結業績は売上高286億2300万円

第3回サステナブル理工学研究センターシンポジウム開催報告

平成 24 年 12 月 17 日，於 東北大学片平キャンパスさくらホール，参加者数：72 名

主題：低炭素社会，サステナブル社会の実現に向けた科学技術について

企画担当：有山 達郎
雨澤 浩史

主催：東北大学多元物質科学研究所サステナブル理工学研究センター

協賛：日本鉄鋼協会東北支部，日本金属学会東北支部，固体イオニクス学会，資源・素材学会，
化学工学会，電気化学会

平成 22 年 4 月東北大学多元物質科学研究所に発足したサステナブル理工学研究センターは，素材製造，機能材料・デバイス，環境・エネルギーなど様々な角度から，低炭素社会，サステナブル社会の実現に向けた物質科学研究を融合的に行う組織である．本センターでは，発足時より毎年，関連研究に携わる著名な研究者等を招待し，センター外の研究者等との交流を図ると共に，上記研究を推進・発展させることを目的とし，センターシンポジウムを開催してきた．特に 3 回目となる今回は，初めての国際シンポジウムとして，国外からも研究者等を招待し，低炭素社会，サステナブル社会の実現に向けた科学技術について討論を行った．

本シンポジウムでは，計 72 名の参加者（一般 43 名，学生 29 名）をえて，開催された．開会式のあと，招待講演者等による口頭発表と，それに引き続いて，一般参加者等によるポスター発表の 2 つのセッションが行われた．いずれのセッションでも活発な討論が行われた．

また，発表終了後は，招待講演者等を交えて交流会を行い，センター内外の研究者らの親睦を図った．



(1) 開会式

シンポジウム開催に先立ち，河村純一多元物質科学研究所所長，有山達郎サステナブル理工学研究センター長から，研究所，研究センターの概要について紹介がなされた．

(2) 招待講演

国内外の著名な研究者等を招待し，素材，機能材料・デバイス，環境・エネルギーに関わる最新，最先端の研究について，材料製造プロセス，エネルギー変換・環境デバイスの低炭素化，サステナブル化の観点から，ご講演頂いた．講演者，講演タイトルは以下の通りである（発表順）．

- ・ Prof. Takashi Nakamura (Tohoku Univ., Japan)
“Trends of Metal Resources Supply for Sustainable Society”
- ・ Prof. Heinrich Wilhelm Gudenau (RWTH Aachen, Germany)
“Future subjects for low carbon ironmaking”
- ・ Prof. Il Sohn (Yonsei Univ., Korea)
“Eco-Future Sustainable Possibilities in the Recycling of EAF Slags in Korea”

- Prof. Atsushi Tsutsumi (Univ. of Tokyo, Japan)
“Innovative Energy Conversion and Material-Energy Coproduction based on Exergy Recuperation Technology”
- Prof. Etsuo Akiba (Kyushu Univ., Japan)
“Hydrogen Storage Technologies after the Energy Paradigm Shift Occurred”
- Prof. Klaus Lackner (Columbia University, USA)
“A New Technology to Capture Carbon from the Air”



(3) ポスター発表

多元物質科学研究所，特にサステナブル理工学研究センターに所属する教員，研究者，学生を中心とした若手研究者によるポスター発表 24 件が行われた．また合わせて，サステナブル理工学研究センター所属研究室の紹介ポスターの発表も行った．発表内容に関する通常のディスカッションに加え，この機会を活かし，センター所属研究室の学生同士が積極的に交流する様子も見られた．

(4) 交流会

招待講演者 6 名，センター所属教員を交えて，交流会を行った．講演時にできなかった議論等を継続して行うと共に，相互の研究について意見交換を行った．

学会発表講演目録

2012(平成 24) 年 1 月–12 月

(有機・生命科学研究部門)

生命機能分子合成化学研究分野

(国際)

- Fumi Nagatsugi
“Development of Reactive Oligonucleotides with High Selectivity to a Target Base in RNA”
1st Asian Chemical Biology Initiative, Hanoi Vietnam (Feb 24-26)
- Shuhei Kusano, Shinya Hagihara, Takuma Moki and Fumi Nagatsugi
“Development of the Acyclic Pyrimidine Derivative for Selective Cross-linking Reaction to Guanine”
20th International Roundtable on Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids, Montreal, Canada (Aug 5-9)
- Shuhei Kusano, Shinya Hagihara and Fumi Nagatsugi
“Development of the Acyclic Pyrimidine Derivative for Selective Cross-linking Reaction to 8-Oxoguanine”
The 39th International Symposium on Nucleic Acid Chemistry, Nagoya University, Nagoya (Nov 15-17)

(国際発表他、11 件)

(国内)

- 永次 史
「有機合成化学を基盤とした化学的遺伝子発現制御分子ツールの開発」(招待講演)
有機合成化学協会夏季セミナー 明日の有機合成化学, 大阪 (8 月 31 日)
- 草野修平, 萩原伸也, 茂木琢真, 永次 史
「糖部修飾による架橋反応性ピリミジン誘導体の反応性制御」
第 7 回 日本ケミカルバイオロジー学会, 京都大学 百周年時計台記念館, 京都 (6 月 7-9 日)
- 永次 史, 草野修平, 岩本直生, 佐藤憲大, 佐々木 要, 萩原伸也
「遺伝子発現の化学的制御を目指した方法論の開発」(依頼講演)
第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 名古屋 (9 月 19-21 日)

(国内発表他、16 件)

生命機能制御物質化学研究分野

(国際)

- Takehiko WADA
“Novel Strategy for Cancer Cell Specific Oligonucleotide Therapeutics with Intracellular Environmental Condition Responsible Artificial Nucleic Acid: Peptide Ribonucleic Acids (PRNA)”
International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials 2012 (ICEAN2012), Brisbane, Australia (Oct 24-27)
- Takehiko WADA
“Novel Strategy for Cancer Cell Specific Oligonucleotide Therapeutics with Intracellular Environmental Condition Responsible Artificial Nucleic Acid: Peptide Ribonucleic Acids (PRNA)”
5th Szeged International Workshop on Advanced Nanoscience (SIWAN5), Szeged, Hungary (Oct 22-25)
- Takehiko WADA
“Time-Resolved CD Apparatus with Ellipticity-Change-Detection System Toward the Application to High Sensitive Detection for the DNA/RNA Structural and Conformational Change”(Special Lecture)
Special Lecture in IECB Univ. of Bordeaux at the IECB (Host: Prof. Jean-Pierre Aim) (Mar 6)

(国際発表他、17 件)

(国内)

- 和田健彦
「生体高分子の機能材料への展開と動的機能制御」
第 61 回高分子討論会 特別発表, 名古屋大学 (9 月 20 日)
- 和田健彦
「生体高分子の機能材料への展開と動的機能制御 –核酸とタンパク質の特性の活用を目指して–」
量子化学研究所特別講演, 京都大学 (4 月 18 日)
- 和田健彦
「生体高分子をキラルナノリアクターとして活用する超分子不斉光反応系の創製 –環境調和型不斉光化学反応系構築を目指して–」(招待講演)
「ナノ構造・物性」第 4 回研究会, 神戸大学 (1 月 20-21 日)

(国内発表他、29 件)

生命類似機能化学研究分野

(国際)

- K. Kinbara
“Amplification of Light-induced Molecular-Shape Change by Supramolecular Machines” (Keynote Lecture)

29th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-29), Chiba, Japan (Jun 29)

- K. Kinbara
“Development of Supramolecular Tools for Manipulation of Proteins” (Invited Lecture)
The Second Asian Chemical Biology Conference (ACBC-2), Okinawa, Japan (Jul 4)
 - K. Kinbara
“Multiblock Amphiphilic Molecules with Alternating Hydrophilic and Hydrophobic Sequences as Mimics of Multipass Transmembrane Protein” (Invited Lecture)
International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN2012), Brisbane, Australia (Oct 23)
- (国際発表他、18 件)

(国内)

- 金原数
「複数回膜貫通型タンパク質を模倣したマルチブロック両親媒性分子の創製」(依頼講演)
第 61 回高分子討論会、名工大 (9 月 20 日)
- 村岡貴博, 安達皓太, 宇井美穂子, 河崎俊一, 小原春樹, 朽尾豪人, 白川昌宏, 金原数
「構造化 PEG 分子の合成とその性質」
第 61 回高分子学会年次大会、パシフィコ横浜 (5 月 30 日)
- 宇井美穂子, 田中良和, 荒木保幸, 和田健彦, 武井俊朗, 津本浩平, 金原数
「光応答性分子を用いた孔形成蛋白質 alpha-hemolysin の光制御」
第 6 回バイオ関連化学合同シンポジウム、北大 (9 月 8 日)

(国内発表他、19 件)

タンパク機能解析研究分野

(国内)

- 草間周介, 松井敏高, Celia W. Goulding, 高橋聡, 秋山公男, 齋藤正男
「結核菌由来ヘム分解酵素 MhuD の活性中心構造と反応機構」
第 39 回生体分子科学討論会、仙台 (6 月 9 日)
- 松井敏高
「ヘム分解の新たな戦略」
第 11 回化学系薬学若手セミナー、仙台 (9 月 1 日)
- 草間周介, 松井敏高, Celia W. Goulding, 高橋聡, 秋山公男, 齋藤正男
「IsdG 型酵素による新規ヘム分解機構」
第 6 回バイオ関連化学シンポジウム、札幌 (9 月 7 日)

(国内発表他、2 件)

生物分子機能計測研究分野

(国際)

- Takashi Sagawa, Yu Kikuchi, Hajime Fukuoka, Yuichi Inoue, Hiroto Takahashi, Akihiko Ishijima
“Single cellular response time to chemoattractant photoreleased from caged compound triggered by Real-Time Video Nanometry”
Gordon Research Conferences (Sensory Transduction in Microorganisms), USA, Ventura (Jan 15-20)
- Akihiko Ishijima
“The chemotactic response and correlation of the multiple flagellar motors in a single bacterial cell”
北東アジアシンポジウム、日本、仙台 (Sep 18-20)
- Hajime Fukuoka, Akihiko Ishijima
“The chemotactic response and correlation of the multiple flagellar motors in a single bacterial cell”
Paradigm Innovation in Biology: Novel Strategy and Thinking, 台湾, Academia Sinica Activity center (Oct 16-18)

(国際発表他、3 件)

(国内)

- 石島 秋彦
「単一バクテリア上の複数モーター回転の同時計測による情報伝達機構の解明」
第 35 回日本分子生物学会年会、日本、名古屋 (12 月 11-14 日)
- Hajime Fukuoka, Takashi Sagawa, Yuichi Inoue, Hiroto Takahashi, Akihiko Ishijima
「Propagation of intracellular signaling molecule in the presence and absence of polar localization of CheZ in a single E. coli cell」
日本生物物理学会名古屋年会、日本、名古屋 (9 月 22-24 日)
- 井上裕一、永田光範、石島秋彦
「ATP 駆動型分子モーターの局所的熱変調」
公開シンポジウム「ゆらぎと水-生命のエネルギーと機能の分子機構を探る」、日本、大阪 (9 月 14-15 日)

(国内発表他、8 件)

生命分子ダイナミクス研究分野

(国際)

- Satoshi Takahashi

“Microsecond-Resolved Tracking of The Unfolded State of BdpA by a Line Confocal Detection of Single Molecule Fluorescence”

International Symposium on Protein Folding and Dynamics, India, Bangalore (Oct 15-17)

- Hiroyuki Oikawa, Yuta Suzuki, Masataka Saito, Kiyoto Kamagata, Munehito Arai, Satsuki Takahashi
“Microsecond-resolved tracking of the unfolded state of BdpA by a line confocal detection of single molecule fluorescence”
Indo- Japan Workshop on 'Recent Advances in Spectroscopy and Microscopy: Fundamentals and Applications to Materials and Biology, India, Hyderabad (Nov 20-21)
- Kiyoto Kamagata, Toshifumi Kawaguchi, Akinori Baba, Yoshihiro Sambongi, Tamiki Komatsuzaki, Satoshi Takahashi
“Exploring The Energy Landscape of Denatured Protein Using Time-Series Detection of Fluorescence of Free Single Molecules”
International Symposium on Innovative Nanobiodevices ISIN 2012, Nagoya (Mar 21-22)

(国際発表他、4 件)

(国内)

- 高橋聡, 小井川浩之, 鎌形清人
「一分子蛍光観察によるタンパク質のエネルギー地形解析」
第 12 回日本蛋白質科学会年会, 名古屋 (Jun 20-22)
- 小井川浩之, 鎌形清人, 飯島一生, 芳坂貴弘, 高橋聡
「マイクロ秒分解一分子 FRET 測定による蛋白質構造変化の追跡」
第 12 回日本蛋白質科学会年会, 名古屋 (Jun 20-22)
- 鎌形清人, 川口敏史, 馬場昭典, 三本木至宏, 小松崎民樹, 高橋聡
「新規一分子蛍光観測法による蛋白質の折り畳みの自由エネルギー地形の探索」
第 12 回日本蛋白質科学会年会, 名古屋 (Jun 20-22)

(国内発表他、17 件)

(無機材料研究部門)

高純度材料研究分野

(国際)

- Masahito Uchikoshi, Kouji Mimura, Minoru Isshiki
“Anion-Exchange Separation of Zr from Hf using Multi-Column Method”
The Minerals, Metals & Materials Society (TMS2012) 141th Annual Meeting & Exhibition, America, Orlando (Mar 11-15)
- Khota Asano, Shigenobu Hayashi, Kouji Mimura, Hiroto Enoki, Yumiko Nakamura
“Effect of Oxygen Content on Hydrogenation of Vanadium and Hydrogen Diffusion in the Monohydride Phase”
International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012 (MH2012), Japan, Kyoto (Oct 21-26)

(国内)

- 三村耕司, 宮脇大, 打越雅仁, 一色実
「水素プラズマ溶解による金属 Mo の高純度精製」
日本金属学会春期大会, 横浜 (3 月 28-30 日)
- 打越雅仁, 大島永康
「高純度鉄の塑性変形過程の陽電子消滅法による解析」
日本鉄鋼協会ミニシンポジウム「材料・プロセスにおける微視的現象の解明に向けて」, 日本, 仙台 (6 月 13 日)
- 浅野耕太, 林繁信, 三村耕司, 榎浩利, 中村優美子
「V の水素化反応と 1 水素化物相中の水素の拡散に及ぼす酸素の影響」
日本金属学会秋期大会, 愛媛 (9 月 17-19 日)

機能材料微細制御研究分野

(国際)

- S.Suzuki, E.P.Kwon, M.Tabuchi, F.Abe
“Microscopic Distribution of Light Elements in Steel Studied by Secondary ion Mass Spectrometry Materials Science Engineering”
Materials Science and Engineering 2012, Germany, Darmstadt (Sep 25-27)
- S. Suzuki, E.P. Kwon, S. I. Tanaka
“Characteristic Residual Stress Evolved in Shape Memory Fe-Mn-Si-Cr Alloys”
The 9th International Conference on Residual Stresses, Germany, Garmisch-Partenkirchen (Oct 7-9)
- T. Kikuchi, M. Imafuku, M. Kumagai, S. Ohya, E. P. Kwon, S. Suzuki, S. Sato
“Evolution of stress distribution accompanied by transformation induced plastic deformation in Fe-0.2C-1.5Mn-1.5Si steel”
The 9th International Conference on Residual Stresses, Germany, Garmisch-Partenkirchen (Oct 7-9)

(国際発表他、3 件)

(国内)

- 篠田弘造, 藤枝俊, 鈴木茂

「砒素安定貯蔵に向けた結晶性スコロタイトの化学的安定性要因分析」
資源・素材学会春季大会 (3月27-29日)

- 篠田弘造, 鈴木茂, 佐藤成男, 宇留賀朋哉, 豊川秀訓, 本間徹生
「X線吸収分光を利用した鉄鋼材料関連物質の局所構造・化学状態評価」
日本鉄鋼協会春季大会 (3月28-30日)
- 篠田弘造, 藤枝俊, 鈴木茂, 藤田哲雄
「多孔質酸化鉄粒子の新規液相合成とその構造」
資源・素材学会秋季大会, 秋田市 (9月11-13日)

(国内発表他、17件)

スピン量子物性研究分野

(国際)

- T. Ono, T. Amemiya, K. Matan, Y. Nambu, Y. Fukumoto, T. J. Sato, H. Tanaka
“Ground states and magnetic excitations in a fluoride family of $S=1/2$ kagome-lattice antiferromagnet”
Highly Frustrated Magnetism 2012, Canada, Ontario (Jun 4-8)
- Y. Nambu, J. S. Gardner, T. J. Sato, C. Broholm
“Spin dynamics of the 2D magnet NiGa_2S_4 ”
Nikko Joint Conference on 10th International Conference on Quasielastic Neutron Scattering & 5th Workshop on Inelastic Neutron Spectrometers, 日本, 日光市, (Sep 30-Oct 4)
- Hiroaki Kadowaki, Naohiro Doi, Hiroshi Takatsu, Ryuji Higashinaka, Yuji Muro, Kiyochiro Motoya, Rei Morinaga, Taku J Sato, Takashi Tayama, Toshiro Sakakibara, Kazuyuki Matsuhira, Zenji Hiroi
“Kasteleyn transitions in the spin ice $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”
International Conference on Magnetism 2012, Korea, Busan (Jul 8-13)

(国際発表他、7件)

(国内)

- 谷口智洋, 後藤和基, 高津浩, 門脇広明, 山崎照夫, 佐藤 卓, 志村恭通, 榊原俊郎
「パイロクロア磁性体 $\text{Tb}_{2+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{7+y}$ のスピン液体状態と長距離秩序状態」
日本物理学会 2012 年秋季大会, 日本, 横浜市 (9月18-21日)
- 柴田薫, 高橋伸明, 山田武, 蒲沢和也, 川北至信, 中島健次, 神原理, 稲村泰弘, 中谷健, 相澤一也, 曾山和彦, 田中浩道, 岩橋孝明, 伊藤幸弘, 細谷倫紀, 山内康弘, 藤原悟, 佐藤卓, Ferenc Mezei, Hannu Mutka, Dan Neumann, 新井正敏
「背面反射型 Si 結晶アナライザー高エネルギー分解能分光器 DNA の現状」
日本物理学会 2012 年秋季大会, 日本, 横浜市 (9月18-21日)
- 羽孝孝文, 南部雄亮, 大串研也, Fei Du, Maxim Avdeev, 上床美也, 関根由莉奈, 深澤裕, Jie Ma, Songxue Chi, 上田寛, 吉澤英樹, 佐藤卓
「梯子型鉄系化合物 $\text{Ba}_{1-x}\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_3$ の粉末中性子回折による研究」
日本中性子科学会第12回年会, 日本, 京都 (12月10-11日)

(国内発表他、5件)

ナノスケール磁気デバイス研究分野

(国際)

- S. Okamoto, N. Kikuchi, M. Furuta, O. Kitakami, T. Shimatsu, H. Aoi (invited)
“Microwave assisted magnetization switching in Co/Pt nanodot”
The Magnetic Recording Conference (TMRC2012), San Jose (Aug)
- N. Kikuchi, Y. Suyama, S. Aizawa, S. Okamoto, O. Kitakami, T. Shimatsu
“Magnetization reversal experiments on Co/Pt multilayer dot with a pulse eld perpendicular to the magnetization”
ICAUMS2012, Nara (Oct)
- T. Kato, Y. Matsumoto, S. Iwata, S. Okamoto, N. Kikuchi, O. Kitakami, S. Tsunashima
“Structural Dependent Gilbert Damping in Sputtered Co/Pd Multilayers”
INTERMAG 2012, Vancouver (May)

(国際発表他、7件)

(国内)

- 岡本聡, 菊池伸明, 古田正樹, 北上修, 島津武仁
「マイクロ波アシストにおける Co/Pt ナノドットの磁化反転挙動」(invited)
日本磁気学会 第186回研究会 (11月2日)
- 菊池伸明, 岡本聡, 北上修
「垂直磁化微小ドットの磁化反転過程」(invited)
第41回スピンエレクトロニクス専門研究会 (8月22日)
- 加島新之助, 加藤剛志, 松本宣大, 岡本聡, 菊池伸明, 北上修, 岩田聡, 網島滋
「Co/Pd 多層膜の垂直磁気異方性と Gilbert ダンピング定数」
電気学会 A 部門大会 (9月20日)

(国内発表他、9件)

超臨界流体・反応研究分野

(国際)

- Daisuke Tomida, Satoshi Kenmochi, Kun Qiao, Takao Tsukada, Chiaki Yokoyama
“Density and Thermal conductivity of N-Alkylpyridinium Tetrafluoroborate at High Pressure”
Eighteenth Symposium on Thermophysical Properties, USA, Boulder (Jun 24-29)
- K. Qiao, Q. Bao, S. F. Chichibu, T. Ishiguro, C. Yokoyama
“Ammonothermal crystal growth of GaN using an NH₄Br mineralizer”
4th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Russia, St. Petersburg (Jul 16-19)
- C. Yokoyama, Q. Bao, S. F. Chichibu, T. Ishiguro, K. Qiao
“Powder synthesis of GaN using Ga metal as a starting material”
4th International Symposium on Growth of III-Nitrides, Russia, St. Petersburg (Jul 16-19)

(国際発表他、1 件)

(国内)

- 富田大輔, 包全喜, 鏡谷勇二, 澤山拓洋, 羽豆耕二, 斉藤真, 秩父重英, 横山千昭, 石黒徹
「酸性アモノサル法による GaN 結晶の高速成長」
2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 東京 (3 月 15-18 日)
- 橋本貴範, 包全喜, 佐藤福馬, 喬焜, 富田大輔, 石黒徹, 横山千昭
「酸性アモノサル法による窒化ガリウム結晶の高速育成」
化学工学会第 44 回秋季大会, 仙台 (9 月 19-21 日)
- 岡野多加史, 喬焜, 富田大輔, 横山千昭
「Dual-Lewis 酸性イオン液体を用いた HMF の合成」
化学工学会第 44 回秋季大会, 仙台 (9 月 19-21 日)

(国内発表他、6 件)

高温材料物理化学研究分野

(国際)

- K. Morohoshi, M. Uchikoshi, M. Isshiki, H. Fukuyama
“Surface Tension Behavior of Liquid Iron During Adsorption-Desorption Process of Carbon and Oxygen Atoms”
18th Symposium on Thermophysical Properties, U.S.A, Boulder (Jun 24-29)
- M. Takasugi, M. Adachi, M. Sugiyama, A. Tanaka, H. Fukuyama
“Effect of oxygen partial pressure on the growth of single-crystalline aluminum nitride layer using liquid phase epitaxy technique”
4th International symposium on growth of III Nitrides(ISGN-4), Russia, St. Petersburg (Jul 16-19)
- M. Kato, M. Ohtsuka, H. Fukuyama
“Temperature Dependence of Growth of Bulk AlN using Alumina as Source Material”
International Workshop on Nitride Semiconductors 2012(IWN2012), Japan, Sapporo (Oct 14-19)

(国際発表他、13 件)

(国内)

- 安達正芳, 杉山正史, 田中明和, 福山博之
「Ga-Al フラックス法を用いた窒化 Al 面サファイア基板上への高品質 AlN 成長」
第 73 回応用物理学会学術講演会, 日本, 松山市 (9 月 11-14 日)
- 熊田智行, 大塚 誠, 福山博之
「極薄 Al 中間層を用いた Al 極性 AlN 膜成長」
第 73 回応用物理学会学術講演会, 日本, 松山市 (9 月 11-14 日)
- 高野隼一, 東英生, 打越雅仁, 一色実, 大塚誠, 福山博之
「熔融 Co の垂直分光放射率および定圧モル熱容量測定」
第 33 回熱物性シンポジウム, 日本, 唐津市 (10 月 3-5 日)

(国内発表他、21 件)

(プロセスシステム工学研究部門)

基盤素材プロセッシング研究分野

(国際)

- Akifumi Harada, Gaku Miyano, Nobuhiro Maruoka, Hiroyuki Shibata and Shin-ya Kitamura
“Composition change of inclusions during ladle treatment by the reaction with slag and refractory”
Proceedings of 8th International Conference on Clean Steel, Budapest, Hungary (May)
- Shin-ya Kitamura
“Prospect of Converter Steelmaking Technology”
Proceedings of Asia Steel International Conference, Beijing, China (Sep)
- Kyung-Ho Kim, Hiroyuki Shibata, Shin-ya Kitamura
“Solid-State Reaction between Manganese Silicate and Fe-Mn-Si Alloy Containing Sulphur”
Proceedings of 5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, Dresden, Germany (Oct)

(国際発表他、8件)

(国内)

- 原田晃史、北村信也、柴田浩幸、丸岡伸洋
「取鍋精錬におけるメタル/スラグ/耐火物/介在物間の反応速度モデル開発」
日本鉄鋼協会第163回春季講演大会、横浜国立大学(3月28-30日)
- 金宣中、柴田浩幸、北村信也、山口勉功
「Fe-Mn-Ca系酸硫化物/スラグ間におけるMn, Feの平衡分配に及ぼすスラグ塩基度の影響」
日本鉄鋼協会第163回春季講演大会、横浜国立大学(3月28-30日)
- 丸岡伸洋、柴田浩幸、北村信也、Liu Jiang
「ダイカルシウムシリケートの溶融スラグへの溶解速度」
日本鉄鋼協会第164回秋季講演大会、愛媛大学(9月17-19日)

(国内発表他、10件)

機能性粉体プロセス研究分野

(国際)

- Qiwu Zhang, Junya Kano, Fumio Saito
“Effective Utilization of Grinding and Mechanochemistry to Recycle and Separation”(Invited)
The 10th Anniversary Korea/Japan International Symposium, Korea, Daejeon (May 28-30)
- J. Kano, R. Soda, F. Saito
“DEM simulation of beads motion in stirred milling and prediction of milling performance”
19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2012, Czech Republic, Prague (Aug 25-29)
- Shingo Ishihara, Rikio Soda, Qiwu Zhang, Junya Kano, Fumio Saito, Michel Baron
“Modeling of Grinding Process and its Simulation by Advanced DEM”
5th French Research Organizations -Tohoku University Joint Workshop on Frontier Materials (Frontier 2012), France, Rennes (Dec 3-6)

(国際発表他、3件)

(国内)

- 加納純也
「DEMシミュレーションによる粉体装置の設計と操作の最適化」(第23回IP奨励賞受賞講演)
2012年度春期研究発表会(粉体工学会), 日本, 京都(5月22-23日)
- 伊藤史朗, 齋藤文良, 張 其武, 松本 満
「メカノケミカル法と加熱法を利用した下水汚泥からの水素発生」
公益社団法人 化学工学会 第44回秋季大会(2012), 日本, 仙台市(9月19-21日)
- 石原真吾, 曾田力央, 加納純也
「砕料粒子の運動および破壊挙動の同時シミュレーション」
第50回粉体に関する討論会, 日本, 京都(10月30日-11月1日)

(国内発表他、19件)

高機能ナノ材料創成研究分野

(国際)

- Shun-Ichiro Tanaka
“Residual Stress Tensor Distribution in a Micro-Area around Interface of Brazed $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{Steel}$ ”
9th International Conference on Residual Stresses (ICRS9), Garmisch-Partenkirchen (Oct 7-9)
- K. Kaga, T. Sekino, H. Nishida, Y. Honda, K. Kuremoto, S.-I. Tanaka
“Nano-architecture Formation on the Surface of Ti based Metals by Solution Chemical Processing”
The 5th International Symposium Functional Materials (ISFM2012), Perth, Australia (Dec 17-20)
- S. Tsukuda, R. Takahashi, S. Seki, M. Sugimoto, and S.-I. Tanaka
“Formation of Silver Nanoparticles on Poly(vinylpyrrolidone) Nanowire Fabricated by SPNT”
10th meeting of the Ionizing Radiation and Polymers Symposium (IRaP2012), Krakow, Poland (Oct 14-19)

(国際発表他、23件)

(国内)

- 田中 俊一郎
「励起反応場を用いたナノ構造体創成と機能発現」現状と展望
日本金属学会 2012年秋期大会学術貢献賞受賞講演, 愛媛大学(9月17-19日)
- 関野 徹, 朴 勳鎭, 佃 諭志, Soo Wahn Lee, 田中 俊一郎
「チタニアナノチューブへの希土類固溶による光化学機能の改善」
粉体粉末冶金協会 平成24年春季講演大会, 京都(5月22-24日)
- 佃諭志, 田中俊一郎, 高橋亮太, 関修平, 麻野敦資, 杉本雅樹, 吉川正人
「Poly(vinylpyrrolidone) ナノワイヤー表面に修飾したAgナノ粒子のサイズ制御」
日本金属学会 2012年秋期大会 S3 シンポジウム講演, 愛媛大学(9月18日)

(国内発表他、24件)

超臨界ナノ工学研究分野

(国際)

- Tadafumi Adschiri
“Supercritical Route for Super Hybrid Materials”
ISSF 10th International Symposium on Supercritical Fluids
- Tadafumi Adschiri
“Supercritical hydrothermal synthesis of organic modified nanoparticles -Toward super hybrid materials-”
IPNF2012 International Powder and Nanotechnology Fourm ACHEMA 2012
- Tadafumi Adschiri
“Green chemistry route for organic modified nanoparticle synthesis by using SCW”
Gordon Research Conference on Green Chemistry

(国際発表他、12 件)

(国内)

- 阿尻雅文
「超臨界場でのナノ界面制御」
現代幾何学と表面・ナノ物質科学との新融合領域
- 阿尻雅文
「超臨界法による有機修飾ナノ粒子合成と超ハイブリッド材料創製」
12-1 ポリマーフロンティア 21 超ハイブリッド材料
- 阿尻雅文
「超臨界水中での低環境負荷有機修飾金属酸化物ナノ粒子の大量合成」
第 1 回 JACI/GSC シンポジウム

(国内発表他、13 件)

光物質科学研究分野

(国際)

- T. Nakamura, Y. Herbani, S. Sato
“Solvent effect on fabrication of gold nanoparticles by high-intensity laser irradiation of solution”
2nd Conference on Laser Ablation and Nanoparticle Generation in Liquids, Italy, Tormina (May 22-24)
- Yuichi Kozawa, Shunichi Sato
“Vector beams with spiral phase front”
Topological lightwave synthesis and its applications 2012, Japan, Chiba (Jul 5-6)
- Shunichi Sato
“Controlling amplitude, phase and polarization distributions of light field”
The 13th RIES-Hokudai International Symposium, Japan, Sapporo (Dec 13-14)

(国際発表他、7 件)

(国内)

- 佐藤俊一
「高次ベクトルビームと超解像イメージングへの応用」
レーザー学会学術講演会, 仙台 (1 月 30 日-2 月 1 日)
- 小澤祐市, 佐藤俊一
「ベクトルビームの強度分布制御」
応用物理学関係連合講演会, 東京 (3 月 15-18 日)
- Sarker Md. Samiul Islam, Takahiro Nakamura, Yuliati Herbani, Shunichi Sato
「Fabrication of Rh based binary alloy nanoparticles by femtosecond laser pulses in aqueous solution」
応用物理学学会学術講演会, 松山 (9 月 11-14 日)

(国内発表他、15 件)

ハイブリッドナノ粒子研究分野

(国際)

- Atsushi Muramatsu
“Gel-Sol Method Combinating with Solvothermal Synthesis for Uniform Highly Functional Nanoparticles of ITO and Lead free Piezo Ceramics” (Invited Lecture)
1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN) (Oct)
- Kiyoshi Kanie
“Hydrothermal Synthesis of Sodium-substituted Potassium Niobates Fine Particles and their Piezoelectric Property”
The 8th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-8) (Jul)
- Masaki Matsubara, Kiyoshi Kanie, Xiangbing Zeng, Feng Liu, Goran Ungar, Atsushi Muramatsu
“Liquid-crystalline Organic-inorganic Hybrid Dendrimer: Simple Cubic Packing of Gold Nanoparticles”
5th International Symposium on Functional Materials (May)

(国際発表他、12 件)

(国内)

- 君島健之, 蟹江澄志, 中谷昌史, 村松淳司
「サイズ・形態制御されたチタン系酸化物ナノ粒子の液相合成とその光触媒能」(招待講演)
セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム, (9 月)
- 中谷昌史
「磁性ナノ粒子の合成とその構造制御」(招待講演)
化学系学協会東北大会 (9 月)
- 柳橋宣利, 中谷昌史, 朝倉清高, 村松淳司
「Rh-Te 合金ナノ粒子の合成と構造解析」
第 110 回触媒討論会 (9 月)

(国内発表他、7 件)

エネルギーシステム研究分野

(国際)

- N. Sato, T. Ohnishi, A. Kirishima
“Behavior of Plutonium in Sulfide Reprocessing Process”
Plutonium Futures The Science 2012, Cambridge, UK (Jul 15-20)
- N. Sato, A. Kirishima
“Application of Sulfide Process to Fuel Debris Treatment”
The 3th Int. Conf. Asian Nuclear Prospects 2012 (ANUP2012), Beijing, China (Oct 16-19)
- A. Takayama, A. Kirishima, N. Sato
“Sulfuric acid Behavior of Thorium Dioxide by Mechanochemical Treatment with CS₂”
The Nucl. Mater. Conf. (NuMat2012), Osaka, Japan (Oct 22-25)

(国際発表他、12 件)

(国内)

- 佐藤修彰, 高山晶喜, 桐島 陽
「二硫化炭素を用いる希土類酸化物のメカノケミカル処理」
日本希土類学会 2A-03, 北大 (5 月 15-16 日)
- 佐藤修彰, 松村達郎, 三島 毅
「水耕作業における放射性セシウムの挙動と除染に関する研究 (1) 全体計画と現地の概要」
日本原子力学会 2012 年秋の大会, O33, 広島大 (9 月 19-21 日)
- 斎藤祐樹, 桐島 陽, 佐藤修彰, 山岸 功, 森田泰治
「次世代サイクルのための高レベル廃液調整技術開発 —(16) オキシム類抽出剤による Pd(II) 抽出系の熱力学的研究—」
日本原子力学会 2012 年秋の大会, E36, 広島大 (9 月 19-21 日)

(国内発表他、6 件)

(計測研究部門)

電子分子動力学研究分野

(国際)

- Kiyoshi Ueda
“FEL Experiments for Atoms and Atomic Clusters: From EUV to X Rays”
Science at FELs 2012, Hamburg, Germany (Jul 15-18)
- Kiyoshi Ueda
“Multiphoton processes of atoms, molecules and clusters by intense FEL pulses”
The 16th Gordon Research Conference on Multiphoton Processes, South Hadley, USA (Jun 3-8)
- Hironobu Fukuzawa
“Electron and ion spectroscopy using FEL”
The 7th Gordon Research Conference on Photoions, Photoionization and Photodetachment, Galveston, USA (Feb 12-17)

(国際発表他、14 件)

(国内)

- 上田潔, 奥西みさき
「レーザー光電子散乱実験: 量子干渉と分子構造」
レーザー学会学術講演会第 32 回年次大会, 富山 (1 月 30 日-2 月 1 日)
- 奥西みさき, Lucchese Robert R., 森下亨, Tolstikhin Oleg I., Madsen Lars B., 嶋田浩三, Ding Dajun, 上田潔
「C₂H₄ 分子の角度分解再散乱電子スペクトルの測定と電子・イオン微分散乱断面積の抽出」
第 6 回分子科学討論会, 東京, (9 月 18-21 日)
- 福澤宏宣, Son Sang-Kil, 本村幸治, Mondal Subhendu, Liu XiaoJing, Feifel Raimund, 永谷清信, 和田真一, 立花徹也, 伊藤雄太, 木村美紅, 酒井司, 松波健司, 林下弘憲, 梶川隼平, Johnsson Per, Siano Marco, Kukk Edwin, Rudek Benedikt, Erk Benjamin, Foucar Lutz, Robert Emmanuel, Miron Catalin, 登野健介, 富樫格, 犬伏雄一, 佐藤亮洋, 片山哲夫, 初井宇記, 亀島敬, 矢橋牧名, 八尾誠, Santra Robin, 上田潔
「X 線自由電子レーザーによる希ガス原子の多光子多重イオン化」
第 6 回分子科学討論会, 東京 (9 月 18-21 日)

(国内発表他、16 件)

量子電子科学研究分野

(国際)

- M. Takahashi
“Towards next-generation electron momentum spectroscopy experiments”(基調講演)
2nd International Symposium on Electron Momentum Spectroscopy, Brussels, Belgium (Aug 23-24)
- M. Yamazaki, M. Takahashi
“Progress towards development of time-resolved (e,2e) electron momentum spectroscopy”(招待講演)
International Conference on Many Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters and Surfaces, Berlin, Germany (Aug 27-Sep 1)
- N. Watanabe, T. Hirayama, D. Suzuki, M. Takahashi
“Angle-resolved EELS study of vibronic effects on valence-shell electronic excitations in molecules”(招待講演)
10th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, Taipei, Taiwan (Oct 23-30)

(国際発表他、7件)

(国内)

- 高橋正彦
「電子コンプトン散乱を用いた原子分子物理」(招待講演)
第9回原子・分子・光科学(AMO)討論会, 埼玉(6月15-16日)
- 渡邊昇, 平山司, 鈴木大介, 高橋正彦
「角度分解型 EELS を用いた CO₂ の価電子励起の研究: 振電相互作用効果」
原子衝突研究協会第37回年会, 東京(7月28-29日)
- 山崎優一, 大石慶也, 葛西裕治, 川瀬裕也, 高橋正彦
「時間分解電子運動量分光の開発: 過渡状態電子運動の可視化へ向けて」
第6回分子科学討論会, 東京(9月18-21日)

(国内発表他、8件)

量子ビーム計測研究分野

(国際)

- Atsushi Momose, Sbastien Harasse, Shunsuke Kibayashi, Margie P. Olbinado, Wataru Yashiro
“Recent Progress in Four-Dimensional Phase Tomography with Grating Interferometry” (invited)
SPIE Optics + Photonics, San Diego (Aug 13)
- Atsushi Momose
“Towards Medical Diagnoses with X-ray Grating Interferometry” (invited)
The 7th Medical Applications of Synchrotron Radiation workshop (MASR2012), Shanghai (Oct 19)
- Atsushi Momose
“X-ray Phase Imaging –A Coming Breakthrough–” (invited)
The 11th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (XTOP12), Saint-Petersburg, Russia (Sep 17)

(国際発表他、4件)

(国内)

- 百生敦
「X線位相イメージングによる医療診断法の開発」(招待講演)
第21回日本バイオイメージング学会学術集会公開講座, 京都(8月26日)
- 矢代航, 百生敦
「回折格子を利用した高感度 X 線顕微鏡の現状と将来展望」(招待講演)
大阪大学(11月7日)
- 百生敦
「X線画像の革新 –X線の位相利用–」(特別講演)
文部科学省量子ビーム基盤技術開発プログラムシンポジウム, 秋葉原, (12月3日)

(国内発表他、10件)

構造材料物性研究分野

(国際)

- Y. Noda
“Ferroelectricity induced by magnetic order in RMn₂O₅”
The 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (RCBJSF-11), Russia, Ekaterinburg (Aug 20-24)
- H. Kimura, S. Fujiyama, J. Lin, M. Fukunaga, Y. Noda, H. Hiraka, S.-A. Kim, and C.-H. Lee
“Pressure-induced magnetic and ferroelectric phase transitions in Multiferroic EuMn₂O₅”
The 9th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics (KJC-FE09), University of Ulsan, Ulsan, Korea, P-47 (Aug 8)
- Y. Noda, C.-H. Lee, M.-K. Moon, S.-A. Kim and Y. Ishikawa
“A New Neutron Large Curved Area Detector at HANARO and Its Applications,”
AsCA12/CRYSTAL28, Adelaide Convention Centre, Australia, abstract book P118 (Dec 2-6)

(国際発表他、7件)

(国内)

- 野田幸男
「構造物性の歴史 — 誘電体の構造相転移を中心として —」(招待講演 (チュートリアル講演))
日本物理学会, 日本, 兵庫 (3月24-27日)
- 野田幸男
「磁気構造とスピン分布の測定 — Over View —」(招待講演)
日本結晶学会年会, 日本, 仙台 (10月25-26日)
- 福永守
「D-E ヒステリシスカーブ 2 重波法の開発とマルチフェロイック磁性強誘電体への応用」(日本物理学会若手奨励賞受賞講演)
日本物理学会概要集 (関西学院大学) Vol 67 No .1 p.990 24pCL-2 (3月24-27日)

(国内発表他、24件)

分光化学研究分野

(国際)

- Elena Bagryanskaya, Matvey Fedin, Sergei Veber, Victor Ovcharenko, Hideto Matsuoka, and Seigo Yamauchi
“Thermal and Optical Switching of the Exchange Interactions in Nitroxide-Copper(II)-Nitroxide Clusters” (Invited)
The 2nd International Symposium on Electron Spin Science (ISESS2012), Japan, Matsushima (Jul 23-25)
- Hideto Matsuoka, Jian-Ren Shen, Shinya Ito, Yasunori Ohba, Seigo Yamauchi
“Multifrequency EPR Studies of Photosynthetic Oxygen-Evolving System” (Invited)
8th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (APES 2012), China, Beijing (Oct 11-15)
- Y. Ohba, J. Abe, S. Takahashi, M. Arai, S. Yamauchi
“Protein Dynamics in Unfolding of the Spin Labeled Domain B of Protein A (BDPA) Studied by Continuous and Pulsed EPR”
The 2nd International Symposium on Electron Spin Science, Japan, Sendai (Jul 23-25)

(国際発表他、2件)

(国内)

- 山内清語
「電子スピン共鳴 (ESR) 法による金属錯体励起状態の研究」(招待講演)
第24回配位化合物の光化学討論会, 日本, 東京 (8月6-8日)
- 松岡秀人, 沈 建仁, 伊東信哉, 大庭裕範, 山内清語
「シアノバクテリア光化学系 II における酸素発生中心の高周波パルス EPR 研究」
日本化学会第92春季年会, 日本, 横浜 (3月25-28日)
- 阿部 淳, 新井宗仁, 大庭裕範, 高橋 聡, 山内清語
「cw およびパルス EPR を用いた変性したプロテイン A の B ドメイン部位の構造解析」
第51回電子スピンサイエンス学会年会, 日本, 札幌 (11月1-3日)

ナノ界面化学研究分野

(国際)

- K. Kurihara
“Surface Forces Apparatus for Nontransparent Samples: Twin-path SFA”
IACIS2012 (14th International Association of Colloid and Interface Scientists Conference), Sendai, Japan (May 13-18)
- K. Kurihara
“Characterization of Confined Liquids by Surface Forces Measurement”
IUMRS-ICEM 2012 (MRS-J), Yokohama, Japan (Sep 23-28)
- K. Kurihara
“Overview of "Interfacial Fundamentals" research area”
Emerging Leadership Workshop, Australia-Japan Colloid Materials Partnership, Melbourne, Australia (Dec 2-4)

(国際発表他、7件)

(国内)

- 栗原和枝
「共振ずり測定より見るトライボロジー現象」
ISSP ワークショップ「表面・界面における輸送と変換」, 東大物性研 (柏) (7月14日)
- 栗原和枝
「表面力測定による境界潤滑評価」
トライボロジー会議 2012 秋, 室蘭工業大学 (室蘭) (8月18日)
- 栗原和枝
「表面・界面科学ナノ・メゾ視点からの摩擦・潤滑現象とマクロな工業的応用を考える多階層的検討」
「産業応用をめざした新物質機能の設計と実証」に関する研究開発専門委員会 (JSPS), 吹田 (12月15日)

(国内発表他、25件)

表面物理プロセス研究分野

(国際)

- Tadashi Abukawa
“New structural model for Si(111)5x2-Au by Weissenberg RHEED”
10th Japan-Russia seminar on semiconductor surface, Japan, Tokyo (Sep 26-28)
- M. Yang, S. Ogawa, S. Takabayashi, T. Otsuji, Y. Takakuwa
“Development of the Photoemission-assisted Plasma Enhanced CVD Process for Diamond-like Carbon Insulator Films of Graphene FET Gate Stack”
2012 MRS Spring Meeting & Exhibit, Moscone West Convention Center — Marriott Marquis, San Francisco, California (Apr 9-13)
- Y. Ojio, S. Ogawa, M. Inukai, M. Sato, E. Ikenaga, T. Muro, M. Nihei, Y. Takakuwa, and N. Yokoyama
“Growth kinetics of multilayer graphene on SiO₂ studied by Hard X-ray photoelectron spectroscopy and infrared spectroscopy”
International Conference on Electron Spectroscopy and Structure (ICESS-12), Palais des congrs, Saint Malo, France (Sep 16-21)

(国際発表他、12 件)

(国内)

- 楊 猛, 小川 修一, 鷹林 将, 尾辻 泰一, 高桑 雄二
「トップゲート型グラフェン・チャネル FET のゲートスタック用炭素系絶縁膜の合成プロセスの開発」ゲートスタック研究会 材料・プロセス・評価の物理 (第 17 回), 東レ総合研修センター, 三島市 (1 月 20-21 日)
- 渡辺 大輝, 小川 修一, 山口 尚登, 穂積 英彬, 江田 剛輝, C.Mattevi, 吉越 章隆, 石塚 眞治, 寺岡 有殿, 山田 貴壽, M.Chhowalla, 高桑 雄二
「酸化グラフェン還元過程のリアルタイム XPS 観察: ヒドラジン処理効果」
2012 年春季 第 59 回 応用物理学関係連合講演会, 早稲田大学, 東京 (3 月 15-18 日)
- 唐佳芸, 西本究, 小川修一, 高桑雄二
「Si(111) 表面酸化状態の O₂ 圧力依存」
第 53 回真空に関する連合講演会, 甲南大学, 神戸 (11 月 14-16 日)

(国内発表他、37 件)

量子光エレクトロニクス研究分野

(国際)

- S. F. Chichibu, K. Hazu, P. Corfdir, J. -D. Ganiere, B. Deveaud-Pledran, N. Grandjean, S. Kubo, H. Namita, S. Nagao, K. Fujito, K. Shimoyama, and A. Uedono
“Advantages and issues of m-plane freestanding GaN substrates grown by halide vapor phase epitaxy for InGaN and AlGaN epitaxial growth” (Invited)
German Physical Society (DPG) Spring Meeting, Technical University of Berlin, Berlin, Germany, No. HL83.3 (Mar 25-30)
- S. F. Chichibu and A. Uedono
“Time-resolved luminescence studies on AlN and high AlN mole fraction AlGaN alloys” (Invited)
The Fourth International Symposium on Growth of III-Nitrides (ISGN-4), Hotel Saint-Petersburg, St. Petersburg, Russia, No.Th-1i (Jul 16-19)
- S. F. Chichibu, Y. Ishikawa, K. Hazu, M. Tashiro, K. Furusawa, H. Namita, S. Nagao, K. Fujito, and A. Uedono
“Spatio-time-resolved cathodoluminescence studies on freestanding GaN substrates grown by hydride vapor phase epitaxy” (Invited)
Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME 2012), Joint international meeting: 222nd Meeting of ECS, The Electrochemical Society and 2012 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan, Session J3: Materials for Solid State Lighting, Hawaii Convention Center and the Hilton Hawaiian Village, Honolulu, Hawaii, USA, No.J3-3956 (Oct 7-12)

(国際発表他、12 件)

(国内)

- 秩父重英, 羽豆耕治, 石川陽一, 古澤健太郎, 上殿明良
「フェムト秒パルス電子線発生とワイドギャップ半導体の評価」(依頼講演)
2012 年春季応用物理学学会シンポジウム — 窒化物半導体における特異構造の理解と制御, 於早稲田大学, 15p-F11-10 (3 月 15 日)
- 秩父重英, 上殿明良
「III-V 族窒化物半導体の欠陥評価最前線」(依頼講演)
応用物理学会 シリコンテクノロジー分科会 第 148 回研究集会 「イメージセンサー —パワーデバイスに今求められる接合形成技術」, グランキューブ大阪 (大阪国際会議場) (6 月 14 日)
- 秩父重英, 羽豆耕治, 石川陽一, 田代公則, 古澤健太郎, 長尾哲, 藤戸健史
「*m* 面 GaN 基板上に NH₃-MBE 成長した Al_{0.25}Ga_{0.75}N の時間空間分解 CL 評価 —GaN 基板のチルトモザイクが発光特性に及ぼす影響—」
2012 年秋季応用物理学会, 12p-H10-22

(国内発表他、19 件)

(サステナブル理工学研究センター)

エネルギーデバイス化学研究分野

(国際)

- I. Honma
“Rapid production of graphenes by direct exfoliation of graphite crystals in supercritical fluids” (Invited Talk)
International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS2012), SENDAI, Japan (May 14-18)
- I. Honma
“Applications of supercritical fluid synthesis to Advanced Energy materials” (Invited Talk)
11th Asia-Pacific Conference on Plasma Science and Technology and 25th Symposium on Plasma Science for Materials (APCPST/SPSM), Kyoto-University, Kyoto, Japan (Oct 2-5)
- Itaru Honma
“Rechargeable Quasi-solid State Lithium Battery with Organic Crystalline Cathode” (Invited Talk)
最先端研究開発支援プログラム FIRST 国際シンポジウム「学際融合による蓄電デバイスの革新」 Innovation of Energy Storage Device by Interdisciplinary Synergy, 東京大学 武田ホール、東京 (Jan 17-18)

(国際発表他、15 件)

(国内)

- 本間格
「グラフェンの量産化とリチウムイオン電池、大容量キャパシタへの応用」(招待講演)
「12-3 ポリマーフロンティア 21」 省エネルギー社会を加速する高分子技術、東工大蔵前会館、東工大岡山、東京 (9 月 7 日)
- 本間格「物性科学に眠る先端二次電池エキゾチック物質の宝庫、物性物理学の視点からの二次電池研究」(招待講演)
筑波大学大学会館国際会議場、つくば (10 月 22 日)
- 本間格
「レアメタルフリー有機電極材料を用いた高エネルギー密度型の次世代二次電池」(招待講演)
第 11 回ナノテクノロジー総合シンポジウム、JAPAN NANO2013、東京ビッグサイト、東京 (2 月 1 日)

(国内発表他、34 件)

固体イオニクス・デバイス研究分野

(国際)

- Koji Amezawa, Yuki Orikasa, Hajime Tanida, Tomoya Uruga, Yasuko Terada, Tatsuya Kawada, Yoshiharu Uchi-moto
“Novel analytical techniques of interfaces in solid oxide fuel cells using in situ X-ray absorption spectroscopy” (INVITED)
European Materials Research Society(E-MRS) 2012 Spring Meeting, France, Strasbourg (May 14-18)
- Y.Fujimaki, H.Watanabe, Y.Kimura, K.Amezawa, Y.Terada, S.Hashimoto, T.Kawada
“Direct evaluation of oxygen chemical potential in an SOFC cathode by in situ micro XAS”
Pacific Rim Meeting 2012(PRIME2012), USA,Honolulu, Hawaii (Oct 7)
- Takashi Nakamura, Keiji Yashiro, Koji Amezawa
“Novel and Conventional Approaches for the Design of Solid State Ionic Devices”
5th french-japanese joint workshop on FRONTIER MATERIALS, France, Rennes, (Dec 2-6)

(国際発表他、33 件)

(国内)

- 雨澤浩史
「in situ 測定が切り拓く高温電気化学の新展開」(招待講演)
平成 24 年度 化学系学協会東北大会、秋田 (9 月 15-16 日)
- 雨澤浩史、為則雄祐、大池諒、八代圭司、中村崇司、川田達也
「高温・制御雰囲気下における軟エックス線吸収分光測定技術の開発」
第 38 回固体イオニクス討論会、京都 (12 月 3 日)
- 雨澤浩史、中村崇司、八代圭司、藤巻義信、川田達也、大池諒、井口史匡、橋本真一、湯上浩雄、寺田靖子、為則雄祐
「実環境計測に基づく高性能 SOFC 電極の設計」
第 21 回 SOFC 研究発表会、東京 (12 月 17-18 日)

(国内発表他、31 件)

固体イオン物理研究分野

(国際)

- Naoaki Kuwata, Kazuki Ise, Yasutaka Matsuda, Junichi Kawamura, Takao Tsurui, Osamu Kamishima
“DETECTION OF DEGRADATION IN LiCoO₂ THIN FILMS BY IN SITU RAMAN MICROSCOPY”
13th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-2012), 仙台 (Jul 17-20)
- Daichi Fujimoto, Erika Oki, Yasutaka Matsuda, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, Tetsuro Kobayashi, Takahiko Asaoka
“SEPARATION OF ELECTRONIC AND IONIC CONDUCTIVITY IN LiCoO₂ CATHODE BY AC

IMPEDANCE ANALYSIS

13th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-2012), 仙台 (Jul 17-20)

- S. R. S. Prabaharan, J. Malathi, N. Kuwata, M. S. Michael, J. Kawamura
“DEVELOPMENTAL CHALLENGES CENTERED ON LITHIUM/AIR SECONDARY BATTERIES: A NEW GREEN ENERGY ENDEAVOR” (Invited Lecture)
13th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-2012), 仙台 (Jul 17-20)

(国際発表他、5 件)

(国内)

- 岩井良樹, 大野大生, 桑田直明, 河村純一
「リチウム電池の充放電時における in situ NMR イメージング」(招待講演)
第 59 回固体イオニクス研究会, 札幌 (1 月 20 日)
- 桑田直明, 藤本大地, 松田康孝, 河村純一, 小林哲郎, 朝岡賢彦
「リチウム電池正極材料 LiCoO_2 の交流インピーダンス法による電子伝導とイオン伝導の分離」
日本物理学会 第 67 回年次大会, 西宮 (3 月 24-27 日)
- 武川 玲治, 岩井 良樹, Nithya Hellar, 桑田 直明, 河村 純一
「セパレータ中における電解液の拡散」
第 53 回電池討論会, 福岡 (11 月 14-16 日)

(国内発表他、15 件)

環境適合素材プロセス研究分野

(国際)

- S. Ueda, T. Kon, S. Natsui, R. Inoue, T. Ariyama
“Enhancement of reducing agent reactivity for mitigating CO_2 emissions from ironmaking process”
SCANMET IV, 4th International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking, 2012, Lulea
- T. Kon, S. Natsui, R. Soda, S. Ueda, R. Inoue, A. Tatsuro
“Modeling of liquid flow in the lower part of blast furnace by particle method”
SCANMET IV, 4th International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking, 2012, Lulea
- R. Inoue, S. Ueda, N. Tokuda, K. Sasaki, Y. Kawazoe and T. Ariyama
“Effective Sequestration of Carbon Dioxide by Chemical Sorption of Li_2O -compounds”
SCANMET IV, 4th International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking, 2012, Lulea

(国際発表他、7 件)

(国内)

- 有山達郎, 松橋昌平, 夏井俊悟, 昆 竜也, 植田 滋, 井上 亮
「コークス混合装入時の高炉融着帯通気性解析」
日本鉄鋼協会第 164 回秋期講演大会, 愛媛大学 (9 月 19 日)
- 植田 滋, 夏井俊悟, 昆 竜矢, 加納純也, 井上 亮, 有山達郎, 桒上 洋
「粒子法シミュレーションを用いた高炉内鉱石の軟化熔融滴下挙動解析」
日本鉄鋼協会第 164 回秋期講演大会, 愛媛大学 (9 月 19 日)
- 井上 亮, 植田 滋, 有山達郎
「製鋼スラグからの元素溶出に及ぼす冷却速度の影響」
日本鉄鋼協会第 164 回秋期講演大会, 愛媛大学 (9 月 18 日)

(国内発表他、20 件)

高度資源利用プロセス研究分野

(国際)

- Hiroyuki Shibata
“In-Situ Observation of High Temperature Metallurgical Phenomena by a Confocal Scanning Laser Microscope”
Materials Science & Technology 2012 Conference and Technology, USA, Pittsburgh (Oct)
- Hiroyuki Shibata, Hiroki Hasegawa, Takaya Kowatari, Yasuhiro Shiroki, Hiromichi Ohta, Yoshio Waseda
“Thermal conductivity of molten silicate measured by means of a front heating-front detection laser flash method”
5th french-japanese joint workshop on FRONTIER MATERIALS, France, Rennes (Dec 2-6)
- Hiroyuki Shibata, Hiroki Hasegawa, Takaya Kowatari, Yasuhiro Shiroki, Hiromichi Ohta, Yoshio Waseda
“Thermal conductivity of molten silicate measured by means of a novel laser flash method”
The 3rd Symposium of the Research Center for Sustainable Science & Engineering, Japan, Sendai (Dec 17)

(国内)

- 白木康裕, 長谷川裕樹, 古渡貴也, 柴田浩幸, 柿原敏明, 山崎淳司, 太田弘道
「硼珪酸塩融体の熱浸透率測定」
第 33 回日本熱物性シンポジウム, 日本, 大阪 (10 月 3-5 日)

金属資源循環システム研究分野

(国際)

- Takashi Nakamura, A. Inaba
“A Strategy of Metal Supply for Dustainable Development and Supporting Technologies for It in Japan”

TMS2012 141st Annual Meeting, US, Florida (Mar 12)

- Takashi Nakamura
“Aluminium Metallic foams made by carbonate foaming agents”
The 10th Anniversary Korea/Japan International Symposium on Resources Recycling and Materials Science, Korea, Daejeon (May 28-30)
 - Etsuro Shibata
“Collection and Recycling Actions of WEEE in Japan”
The 2012 Air & Waste Management Associations Conference & Exhibition, USA, San Antonio (Jun 19-22)
- (国際発表他、10 件)

(国内)

- 柴田悦郎, 中村崇
「水銀条約と非鉄製錬における水銀回収」資源・素材学会平成 24 年度春季大会 企画発表「非鉄製錬における環境負荷元素の取り扱いとその有効利用」, 東京 (3 月 26-28 日)
 - 柴田悦郎, 殿本宗久, 小野寺直美, 飯塚 淳, 中村 崇
「海底熱水鉱床鉱石の直接精錬に向けた基礎的研究」
平成 24 年度資源・素材学会 秋季大会 企画発表「海洋鉱物資源の開発に向けた現状と課題」, 秋田市 (9 月 11-13 日)
 - 中村 崇
「レアメタルの回収システムと技術の調和」
循環型社会形成推進研究発表会, 東京 (12 月)
- (国内発表他、20 件)

(先端計測開発センター)

軟 X 線顕微計測研究分野

(国際)

- T. Ejima, Y. Neichi, M. Yanagihara, M. Ishino, M. Kado, K. Yasuda, S. Tamotsu
“Absorption spectra of organelles in Leydig cells of mice testes”
The 11th international conference on x-ray microscopy, China, Shanghai (Aug 6-10)
 - Mitsunori Toyoda
“At-Wavelength Observation of EUV Lithography Mask Using a High- Magnification Objective with Three Multilayer Mirrors”
2012 International Symposium on Extreme Ultraviolet Lithography, Belgium, Brussels (Sep 30-Oct 4)
 - Tadashi Hatano, Shogaku Aihara
“Reflectance measurement of carbon window multilayers at the reflectometry beamline BL-11D of the Photon Factory”
The 11th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, France, Lyon (Jul 9-13)
- (国際発表他、9 件)

(国内)

- 江島丈雄
「軟 X 線顕微鏡の生物細胞観察への応用」
レーザー学会学術講演会第 32 回年次大会 (1 月 30 日)
 - 豊田光紀, 山添健二郎, 羽多野忠, 時政明史, 原田哲男, 渡邊健夫, 木下博雄, 柳原美広
「高倍率多層膜ミラー結像系による EUV リソグラフィ用マスクの実波長観察」
第 59 回応用物理学関係連合講演会, 東京 (3 月 15-18 日)
 - 内田健太郎, 豊田光紀, 柳原美広
「点回折干渉計による軟 X 線用高倍率対物鏡の高精度波面測定」
応用物理学学会東北支部第 67 回学術講演会, 仙台 (12 月 6-7 日)
- (国内発表他、16 件)

電子回折・分光計測研究分野

(国際)

- M. Terauchi
“TEM studies on crystal and electronic structures of Quasicrystals”
The 30 years of Quasicrystal International Conference at Taipei Tech (May 7-9)
 - Kenji Tsuda
“Transmission Electron Microscopy Based Techniques for Investigating Charge/Orbital Ordered States”
The 17th Sagamore Conference (Jul)
 - Kenji Tsuda, Rikiya Sano, Michiyoshi Tanaka
“Study of local structural fluctuations in ferroelectric BaTiO₃ using convergent-beam electron diffraction”
The 9th Korea-Japan Conference on Ferroelectrics (KJC-FE09) (Aug)
- (国際発表他、7 件)

(国内)

- 津田健治
「収束電子回折法による静電ポテンシャル分布解析」

日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム (9 月 19-21 日)

- 寺内正己
「ナノスケール軟 X 線発光分光装置開発とその応用」
第 48 回 X 線分析研究懇談会 (11 月 1 日)
- 佐藤庸平, 寺内正己, 亀岡聡, 蔡安邦
「TEM-EELS による金属間化合物 PdZn の電子構造の研究」
日本顕微鏡学会 (5 月 14 日)

(国内発表他、40 件)

電子線干渉計測研究分野

(国際)

- Daisuke Shindo
“Basic discoveries with the electron microscope”
Tonomura FIRST International Symposium on Electron Microscopy and Gauge Fields, Tokyo (May 9-10)
- Y. Murakami, D. Shindo
“TEM Analyses of Various Domain Structures in Shape Memory Alloys”
International Conference on Smart Materials, Structures, Systems, Italy, Montecatini Terme (Jun 11-15)
- Y. Murakami, D. Shindo
“In-situ TEM Studies on the Crystallographic and Magnetic Phase Transformations in Solids”
Japan-Netherlands Symposium on Crystal Growth, Japan, Sendai (Jul 22-25)

(国際発表他、3 件)

(国内)

- 村上恭和, H. S. Park, 柳澤圭一, 松田強, 貝沼亮介, 進藤大輔, 外村彰
「電子プローブを用いた界面磁性の研究」
日本顕微鏡学会第 56 回シンポジウム, 札幌 (11 月 19-20 日)
- 村上恭和, 新居陽, 有馬孝尚, 柳澤圭, 進藤大輔, 外村彰
「スピネル型化合物 MnV_2O_4 の磁区構造解析」
日本顕微鏡学会第 68 回学術講演会, つくば (5 月 14-16 日)
- 赤瀬善太郎, 進藤大輔, 小川友以, 吾郷浩樹
「グラフェン転写試料の電子線ホログラフィー観察」
日本金属学会 2012 年秋季 (第 151 回) 講演大会, 松山 (9 月 17-19 日)

(国内発表他、13 件)

走査プローブ計測技術研究分野

(国際)

- Tadahiro Komeda
“Vibrational Mode Detection of Alkanethiol Self Assembled Monolayer by Inelastic Tunneling Spectroscopy by Inelastic Tunneling Spectroscopy: Comparison of STM”
14th Conference on Vibrations At Surfaces (VAS14), 日本, 神戸市 (Sep 24-29)
- Tadahiro Komeda
“Kondo resonance switching with surface chirality of unsymmetrical double-decker 2,3-Naphthalocyaninato Phthalocyaninato Ln(III) complexes”
ECOSS-29, ECSCD-11, CMMP-12, イギリス, Edinburgh (Sep 2-9)
- T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh, M. Yamashita
“Observation of Cross-over of Vibration and Kondo Resonance Excitation”
20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy 第 26 回 特別研究会「走査型プローブ顕微鏡」, 日本, 那覇市 (Dec 17-19)

(国際発表他、7 件)

(国内)

- Liu Jie, Isshiki Hironari, Katoh Keiichi, Yamashita Masahiro, Breedlove Brian K, Takaishi Shinya, Komeda Tadahiro
「Kondo resonance observation of a stable radical molecule of 1, 3, 5-triphenyl-6-oxoverdazyl(TOV)adsorbed on Au(111)」
ナノ学会第 10 回大会, 日本, 豊中市 (6 月 13-16 日)
- Liu Jie, Isshiki Hironari, Katoh Keiichi, Yamashita Masahiro, Breedlove Brian K., Takahashi Shinya, Komeda Tadahiro
「Kondo resonance observation of a stable radical molecule of 1,3,5-triphenyl-6-oxoverdazyl (TOV)」
第 6 回分子科学討論会 2012 東京, 日本, 東京都 (9 月 17-20 日)
- 米田 忠弘
「STM による分子性磁石における近藤効果の観測」
日本物理学会 2012 年秋季大会, 日本, 横浜市 (9 月 18-20 日)

(国内発表他、14 件)

(高分子・ハイブリッド材料研究センター)

高分子ハイブリッドナノ材料研究分野

(国際)

- Jun Matsui, Asuman Celik Kucuk, Tokuji Miyashita
“Core-coronae Type Hybrid Amphiphiles Based on Polyhedral Silsesquioxanes”
2nd Molecular Materials Meeting (M3), Singapore, Singapore (Jan 9-11)
- Tokuji Miyashita
“Fine Pattern Drawing in Polymer Hybrid Thin Film Assemblies”
UV&EB2012, USA, Chicago (Apr 30-May 2)
- Masaya Mitsuishi, Shimpei Morita, Keiko Tawa, Junji Nishii, Tokuji Miyashita
“Emission Control of CdSe/ZnS Nanoparticle Monolayer in Polymer Nanosheet Waveguide Assembled on a Silver Grating”
ICOMF14-LB14, France, Paris (Jul 10-13)

(国際発表他、23 件)

(国内)

- 宮下徳治
「プリンタブルエレクトロニクスに向けた透明、耐熱性を有するハイブリッドポリマーナノ薄膜の開発」
平成 24 年度繊維学会年次大会, 日本, 東京 (6 月 7 日)
- Tao Chen, Masaya Mitsuishi, Tokuji Miyashita
「Fiber Optic Sensors for Oxygen Detection Based on Luminescent Polymer Nanosheets」
第 61 回高分子学会年次大会, 日本, 横浜 (5 月 29-31 日)
- 松井淳, 早坂裕太, 菊地里枝, 宮下徳治
「機能性高分子ナノ薄膜集積体を用いた光電子機能材料の創製」
応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会研究会「有機分子・バイオエレクトロニクスの最新研究トレンド」,
日本, 津 (6 月 22-23 日)

(国内発表他、41 件)

有機ハイブリッドナノ結晶材料研究分野

(国際)

- Hidetoshi Oikawa and Tsunenobu Onodera
“Creation of Organic and Hybridized Nanocrystals for Optically Functional Materials in Photonics” (Keynote Lecture)
IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), Yokohama, Japan (Sept 23-28)
- Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, and Hidetoshi Oikawa
“Fabrication of Doped Cu-TCNQ Nanocrystals and their Optoelectronic Properties” (Invited Lecture)
International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN) 2012, Brisbane, Australia (Oct 22-25)
- Hitoshi Kasai
“Recent Study on Organic Nanocrystals for Application as Pure Nano Drugs” (Invited Lecture)
International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN) 2012, Brisbane, Australia (Oct 22-25)

(国際発表他、22 件)

(国内)

- 及川英俊
「高分子・ハイブリッドナノ結晶の光物性」
平成 24 年度化学系学協会東北大会、秋田 (秋田大学) (9 月 16 日)
- 小野寺恒信、笠井 均、及川英俊
「分子特異点から見た有機ナノ結晶の生成とその複合構造制御」
第 61 回高分子討論会、名古屋 (名古屋工業大学) (9 月 20 日)
- 小野寺恒信
「有機ナノ結晶科学のこれまでと今後の展望」
錯体化学若手の会、仙台 (東北大学) (11 月 10 日)

(国内発表他、34 件)

ハイブリッド炭素ナノ材料研究分野

(国際)

- Masashi Ito
“Carbon materials for fuel cell electric vehicle” (Invited Lecture)
3rd Japan-German Joint Symposium, Berlin, Germany (Jun 25)
- Hirotomo Nishihara, Takashi Kyotani
“Unique Structure of Zeolite Templated Carbon and Its Performance as an Energy Storage Medium” (Special Keynote Lecture)
the International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials 2012, Brisbane, Australia (Oct 25)
- Takashi Kyotani

“Templated carbons-structures, properties and applications” (Plenary Lecture)

10th China-Japan-Korea Joint Symposium on Carbon Materials to Save the Earth, Guangzhou, China (Nov 25)

(国際発表他、17 件)

(国内)

- 西原洋知
「超多孔性炭素の製造、構造、応用」(招待講演)
活性炭技術委員会 第 145 回講演会, 大阪, (1 月 25 日)
- 西原洋知
「高表面積ナノグラフェン構造体「ゼオライト鋳型炭素」のキャパシタ特性」(招待講演)
キャパシタ技術委員会 平成 24 年度第 1 回研究会, 大阪 (1 月 27 日)
- 西原洋知、京谷隆
「炭素ナノ被覆を利用したハイブリッドマテリアルの創製と応用」(招待講演)
日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 名古屋 (9 月 19-21 日)

(国内発表他、26 件)

ハイブリッド材料創製研究分野

(国際)

- Tomoyuki Akutagawa
“Fabrication and Function of Molecular-Assembly Network pai-System” (Invited lecture)
2nd Discussion Symposium on Artificial Life and Biomimetic Functional Materials, Japan, Sapporo (Dec 11)
- Tomoyuki Akutagawa, Kiyonori Takahashi, Norihisa Hoshino
“Dielectric Responses and Gas-Adsorption Properties of One-Dimensional Cu(II) Coordination Polymer” (keynote lecture)
1st International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials, (ICEAN), Australia, Brisbane (Oct 22-25)
- T. Akutagawa, K. Takahashi, N. Hoshino, S. Noro, T. Nakamura
“ELECTRIC RESPONSES, MOLECULAR MOTIONS, and GAS-ADSORPTION PROPERTIES OF PADDLE-WHEEL TYPE COORDINATION POLYMERS”
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2012 (ICSM 2012), USA, Atlanta (Jul 8-13)

(国際発表他、17 件)

(国内)

- 芥川智行
「分子メカニカルデバイスの創製」(招待講演)
日本化学会第 92 春季年会、東京 (3 月 25-28 日)
- 吉井 祐弥、星野 哲久、芥川 智行
「イオン性分子集合体を用いたオルガノゲルおよびらせんナノファイバーの作製」(優秀講演賞受賞)
第 6 回分子科学討論会 2012、東京 (9 月 18-21 日)
- 高橋 仁徳、星野 哲久、野呂 真一郎、中村 貴義、芥川 智行
「極性配位子を導入した Paddle-Wheel 型銅 (II) 二核錯体一次元ポリマーの結晶構造とガス吸着挙動」
錯体化学会第 62 回討論会、富山 (9 月 21-23 日)

(国内発表他、47 件)

光機能材料化学研究分野

(国際)

- Masaru Nakagawa, Yoshitaka Tsukidate
“Fluoroalkyl-Containing Surfactants to Reduce Release Energy of UV-Cured Acrylate Resin” (Invited)
The 56th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN2012), Waikoloa, Hawaii, USA (May)
- Shoichi Kubo, Masaru Nakagawa
“Reactive-monolayer-assisted Thermal Nanoimprint Lithography” (Invited)
29th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-29), Chiba, Japan (Jun)
- Okihito Sugihara
“Next Generation Optical Interconnect Devices Using Photonic Polymers” (Invited)
IEEE CPMT Symposium Japan 2012 (ICSJ 2012), Kyoto, Japan (Dec)

(国際発表他、27 件)

(国内)

- 中川勝
「光ナノインプリントにおける界面科学」
第 59 回応用物理学関係連合講演会, 東京 (3 月)
- 杉原興浩
「次世代光インターコネクションとフォトニックポリマーの研究開発動向」
日本化学会第 92 春季年会, 横浜 (3 月)
- 久保祥一

「酸化亜鉛ナノロッドのグラムスケール合成および ATRP 法によるピフェニル側鎖ポリ(メタクリレート)の表面グラフト」

第 2 回 液晶若手シンポジウム, 東京 (9 月)

(国内発表他、48 件)

自己組織化高分子材料研究分野

(国際)

- Masatsugu Shimomura
“New Trends in Next Generation Biomimetics: Innovative Paradigm Shift Based on Biodiversity”
Nature-Inspired Technology, Korea, GANGWON-PROVINCE (Jan 9-11)
- Hiroshi Yabu
“Preparation and Self-Assembly of Functional Organic-Inorganic Nanocomposite Particles”
IEEE-NMDC, アメリカ合衆国, ハワイ (Oct 16-19)
- Yuji Hirai, Hiroshi Yabu, Yasutaka Matsuo, Kuniharu Ijro, Masatsugu Shimomura
“Preparation of biomimetic multi-functional surface by using self-organization process”
2012 Energy Materials and Nanotechnology(EMS) Fall Meeting, アメリカ, ラスベガス (Nov 29-Dec 2)

(国際発表他、26 件)

(国内)

- 下村政嗣
「新世代バイオミメティクス材料と自己組織化分子ナノシステムの創発化学」
第 3 回公開シンポジウム (2 月 3 日)
- 藪浩
「相分離構造を持つ高分子微粒子の自己組織的作製と機能化」
第 92 回日本化学会 (3 月 28 日)
- 室崎喬之
「付着生物の幼生が選択する付着基質の微細構造と性状」
日本付着生物学会 40 周年記念シンポジウム (11 月 8 日)

(国内発表他、35 件)

(新機能無機物質探索研究センター)

無機固体材料合成研究分野

(国際)

- H. Yamane, S. Shimooka, K. Uheda
“Crystal structure of $(\text{Sr}_{0.94}\text{Eu}_{0.06})(\text{Al}_{0.3}\text{Si}_{0.7})_4(\text{N}_{0.8}\text{O}_{0.2})_6$ ”
ISNT 2012 7th International Symposium on Nitrides, France, Saint Malo (Jun 3-6)
- Y. Fujimaki, H. Yamane, S. Shimooka, K. Uheda
“Preparation and photoluminescence of Eu-doped NaSi_2N_3 ”
ISNT 2012 7th International Symposium on Nitrides, France, Saint Malo (Jun 3-6)
- T. Yamada, V. L. Deringer, R. Dronskowski, H. Yamane
“Synthesis, crystal structure, and thermoelectric properties of Na_2MgSn ”
IUMRS-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM 2012), 日本, 横浜市 (Sep 23-28)

(国内)

- 山根久典
「Na フラックスを用いた窒化物とシリコン結晶の作製」
第 42 回結晶成長国内会議, 福岡市 (11 月 9-11 日)
- 山田高広
「Na を利用したシリサイド系熱電材料の新しい低温合成法」
2012 年春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 日本, 東京 (3 月 15 日)
- 山根久典, 川野哲也
「ガーネット型 $\text{Ca}_3\text{Sn}_{3-x}\text{Ti}_x\text{Al}_2\text{O}_{12}$ 固溶体の合成と結晶構造および発光特性」
日本セラミックス協会 2012 年年会, 京都市 (3 月 19-21 日)

(国内発表他、26 件)

金属機能設計研究分野

(国際)

- S. Kameoka, T. Tanabe, C. Nishimura, A.P. Tsai
“Intermetallic compounds—precursors for catalysis materials with highly performance”
2nd International Symposium on Intermetallic Compounds in Methanol Steam Reforming, Germany, Munich (Jun 27-28)
- S. Kameoka, K. Miyamoto, T. Tanabe, A.P. Tsai
“Preparation of fine composite catalysts with nanoporous structure from bulk eutectic Al-Au-Fe alloy”
GOLD 2012, Japan, Tokyo (Sep 5-8)

- N. Fujita, H. Takano, A. Yamamoto, A.P. Tsai
“F-type Icosahedral Quasicrystals in Al-based Alloys: New Insights from a Structural Analysis of a Large Cubic Approximant”
Aperiodic 2012, オーストラリア, ケアンズ (Sep 2-7)

(国際発表他、6 件)

(国内)

- 亀岡聡, 若林慧, 蔡安邦
「共晶系複相合金を用いたバルク型触媒の調製」
第 109 回触媒討論会 A, 大岡山 (3 月 28-29 日)
- 亀岡聡, 田邊豊和, 蔡安邦
「金属間化合物 Al_2Au を前駆物質としたポーラス Au の CO 酸化特性と表面解析」
第 110 回触媒討論会, 福岡 (9 月 24-26 日)
- 藤田伸尚, 高野光, 蔡安邦
「アルミ基 F 型正二十面体準結晶及び近似結晶の構造モデル」
日本物理学会第 67 回年次大会, 西宮 (3 月 24-27 日)

(国内発表他、15 件)

環境無機材料化学研究分野

(国際)

- Qiang Dong, Shu Yin, Tsugio Sato
“Preparation of $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_x\text{Sn}_{0.5-x}\text{O}_2$ solid solutions with enhanced oxygen storage capacity for catalytic application via a facile solvothermal route”
14th International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS 2012), Sendai, Japan (May 18)
- Tsugio Sato, Qiang Dong, Shu Yin
“Control of the Oxygen Storage Capacity of Ceria for Environmental Cleanup and Human Health” (Invited)
2nd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes (ic-cmtp2), Hungary, Miskolc-Lillafured (Oct 12)
- Shu Yin, Huihui Li, Qiang Dong, Tsugio Sato
“Synthesis of Novel Luminescent Type Photocatalysts and Their Applications in Environmental Purification” (Invited)
The 5th International Symposium on Functional Materials (ISFM2012), Western Australia, Perth (Dec 20)

(国際発表他、26 件)

(国内)

- Qiang Dong, Shu Yin, Tsugio Sato
「Preparation and characterization of $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_y$ solid solutions with enhanced the thermal stability and oxygen storage capacity for catalytic applications」
公益社団法人日本セラミックス協会 2012 年年会, 京都 (3 月 20 日)
- 佐藤次雄, 殷シュウ
「ソルボサーマル反応によるセラミックスナノ粒子の合成と環境調和機能」(総合講演)
日本ソルゲル学会第 10 回討論会, 横浜 (7 月 27 日)
- 殷シュウ, 果崇申, 佐藤次雄
「還元状態タングステン系化合物の創製とそのマルチ機能性」(依頼講演)
公益社団法人日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 名古屋 (9 月 20 日)

(国内発表他、72 件)

無機材料創製プロセス研究分野

(国際)

- Masato Kakihana
“Mineral inspired approach for exploration of new phosphors in combination with the solution parallel synthesis technology”
The 12th International Meeting on Information Display (IMID2012), EXCO, Daegu, Korea (Aug 28-31)
- Masato Kakihana, Jihae Kim, Jihong Min, Satoko Tezuka, Yasushi Sato, Makoto Kobayashi, Hideki Kato
“Parallel Solution Synthesis for Exploration of New Silicate Phosphors Based Upon Mineral Inspired Approach”
International Symposium for Phosphor Materials 2012 (Phosphor Safari 2012), National Chiao Tung University, Taiwan (Nov 15-17)
- Hideki Kato, Masato Kakihana
“Development of photocatalyst aiming at energy conversion”
The 29th International Korea-Japan Seminar on Ceramics (KJ Ceramics 29), Daegu, Korea (Nov 21-24)

(国際発表他、25 件)

(国内)

- 垣花真人, KIM Jihae, MIN Jihong, 手束聡子, 小林亮, 加藤英樹
「鉱物にヒントを得た溶液並列合成法による新蛍光体の探索」
蛍光体同学会 第 344 回講演会, 東京都 (8 月 3 日)
- KIM Minsung, 小林亮, 加藤英樹, 垣花真人

「Development of novel water-soluble phosphorous precursors for a solution based homogeneous synthesis phosphors」

日本セラミックス協会 第 25 回秋季シンポジウム, 愛知 (9 月 20 日)

- KIM Jihae, 加藤英樹, 小林亮, 垣花真人

「新規蛍光体 $\text{Ca}_3\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{17}\text{N}_4 : \text{Eu}^{2+}$ の合成および発光特性」

平成 24 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 岩手 (11 月 9 日)

(国内発表他、64 件)

多元物質科学研究所業績目録

平成 24(2012) 年 1 月–12 月

分 類

A:オリジナル論文 (欧文); C:総説・解説 (欧文); E:著書 (洋書); G:国際会議のプロシーディングス; I:その他;
B:オリジナル論文 (和文); D:総説・解説 (和文); F:著書 (和書); H:研究所報告等;

(有機・生命科学研究部門)

生命機能分子合成化学研究分野

- A-001 Production of truncated protein by the crosslink formation of mRNA with 2'-OMe oligoribonucleotide containing 2-amino-6-vinylpurine
Hagihara, S., Kusano, S., Lin, W.C., Chao, X.G., Hori, T., Imoto, S., Nagatsugi, F.
Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, **22** 3870–3872 (2012)
- A-002 Synthesis of 6-amino-2-vinyl purine derivatives for cross-linking and evaluation of the reactivity
Kusano, S., Sakuraba, T., Hagihara, S., Nagatsugi, F.
Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, **22** 6957–6961 (2012)
- A-003 Fast DNA Interstrand Cross-linking Reaction by 6-Vinylpurine
Imoto, S., Chikuni, T., Kansui, H., Kunieda, T., Nagatsugi, F.
Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids, **31** 752–762 (2012)
- E-001 Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids
K. Sasaki, D. Takahashi, K. Toshima
Springer (2012)

生命機能制御物質化学研究分野

- A-292 Application of photoactive yellow protein as a photoresponsive module for controlling hemolytic activity of staphylococcal α -hemolysin
Mihoko Ui, Yoshikazu Tanaka, Yasuyuki Araki, Takehiko Wada, Toshiaki Takei, Kouhei Tsumoto, Sumire Endo, Kazushi Kinbara
Chem. Commun., **48** 4737–4739 2012
- A-293 Microenvironmental Control of Enantiodifferentiating Photocyclization of 5-Hydroxy-1,1-diphenylpentene through Selective Solvation
Nishiyama, Yasuhiro; Wada, Takehiko; Kakiuchi, Kiyomi; Inoue, Yoshihisa
Chirality, **24** 400–405 (2012)
- A-294 Entrainer Effects on Enantiodifferentiating Photocyclization of 5-Hydroxy-1,1-diphenylpentene in Near-Critical and Supercritical Carbon Dioxide
Nishiyama, Yasuhiro; Wada, Takehiko; Kakiuchi, Kiyomi; Inoue, Yoshihisa
J. Org. Chem., **77** 5681–5686 (2012)
- A-295 Photochemical Approach for Chemical Biology
WADA, Takehiko
J. Photochem. Photobio. C, **13** 111 (2012)
- A-296 Curing Depth of Light-activated Nanofiller containing Resin Composites
Masafumi Kanehira, Yasuyuki Araki, Werner J Finger, Takehiko Wada, Andreas Utterodt, Masashi Komatsu
World Journal of Dentistry, **3**(2) 119–125 (2012)
- A-297 Toothbrush Abrasion of Resin Composites with Different Filler Concepts
Toshimitsu Suzuki, Hideaki Kyoizumi, Yasuyuki Araki, Werner J Finger, Masafumi Kanehira
World Journal of Dentistry, **3**(2) 184–193 (2012)
- C-013 New paradigm of biomolecular soft-interfaces as chiral reaction fields for supramolecular asymmetric photochirogenesis
WADA, Takehiko
Hyomen Kagaku, **33** 27–33 (2012)

生命類似機能化学研究分野

- A-004 Development of photoresponsive supramolecular machines inspired by biological molecular systems
Takahi Muraoka, Kazushi Kinbara
Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, **13**(2) 136–147 (2012)
- A-005 Ion Permeation by a Folded Multiblock Amphiphilic Oligomer Achieved by Hierarchical Construction of Self-Assembled Nanopores
Takahi Muraoka, Tatsuya Shima, Tsutomu Hamada, Masamune Morita, Masahiro Takagi, Kazuhito V. Tabata, Hiroyuki Noji, Kazushi Kinbara
Journal of the American Chemical Society, **134**(48) 19788–19794 (2012)
- A-006 Application of photoactive yellow protein as a photoresponsive module for controlling hemolytic activity of staphy-

lococcal -hemolysin

Ui M, Tanaka Y, Araki Y, Wada T, Takei T, Tsumoto K, Endo S, Kinbara K
Chemical communications, **48(39)** 4737–4739 (2012)

- G-001 Amplification of Light-induced Molecular-Shape Change by Supramolecular Machines
Mihoko Ui, Yoshikazu Tanaka, Kazushi Kinbara
Journal of Photopolymer Science and Technology, **25** 655–658 (2012.6.27-29)

タンパク機能解析研究分野

- A-007 A heme degradation enzyme, HutZ, from *Vibrio cholerae*
T. Uchida, Y. Sekine, T. Matsui, M. Ikeda-Saito, K. Ishimori
Chemical Communications, **48(53)** 6741–6743 (2012)
- C-001 Crystallographic studies of heme oxygenase complexed with an unstable reaction intermediate, verdoheme
M. Unno, T. Matsui, M. Ikeda-Saito
J. Inorg. Chem., **113** 102–109 (2012)

生物分子機能計測研究分野

- A-008 Pico calorimeter for detection of heat produced in an individual brown fat cell.
Naoki Inomata, Masaya Toda, Masaaki Sato, Akihiko Ishijima, Takahito Ono
Applied Physics Letters, **100** 154104 (2012)
- A-009 Coordinated regulation of multiple flagellar motors by the *Escherichia coli* chemotaxis system.
Hajime Fukuoka, Yuichi Inoue, Akihiko Ishijima.
BIOPHYSICS, **8** 59–66 (2012)
- A-010 Velocity-Dependent Actomyosin ATPase Cycle Revealed by In Vitro Motility Assay with Kinetic Analysis.
Masaaki K. Sato, Takashi Ishihara, Hiroto Tanaka, Akihiko Ishijima, Yuichi Inoue
Biophysical Journal, **103** 711–718 (2012)

生命分子ダイナミクス研究分野

- A-011 Long-Term Observation of Fluorescence of Free Single Molecules To Explore Protein-Folding Energy Landscapes
Kamagata K, Kawaguchi T, Iwahashi Y, Baba A, Fujimoto K, Komatsuzaki T, Sambongi Y, Goto Y, Takahashi S
J. Am. Chem. Soc., **134** 11525–11532 (2012)
- D-001 若手研究者から「生物物理の未来に寄せて」新技術によるタンパク質研究の新展開
鎌形清人
生物物理, **52(2)** 104–105 (2012)
- I-001 タンパク質一分子の構造・ダイナミクス解析
鎌形清人, 川口敏史, 馬場昭典, 三本木至宏, 小松崎民樹, 高橋聡
細胞システムの動態と論理 IV, 和光 (2012.4.12-13)

(無機材料研究部門)

高純度材料研究分野

- G-002 Anion-Exchange Separation of Zr from Hf using Multi-Column Method
M. Uchikoshi, K. Mimura, M. Isshiki
T.T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization, 303–314, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, America, Orlando (2012.3.11-15)

機能材料微細制御研究分野

- A-012 Tetravalent Dysprosium in a Perovskite-Type Oxide
Donglin Han, Tetsuya Uda, Yoshitaro Nose, Toshihiro Okajima, Hidenobu Murata, Isao Tanaka, Kozo Shinoda
Advanced Materials, **24(15)** 2051–2053 (2012)
- A-013 In Situ X-ray Diffraction of Surface Oxide on Type 430 Stainless Steel in Breakaway Condition Using Synchrotron Radiation.
Isao Saeki, Yusuke Sugiyama, Shigenari Hayashi, Akira Yamauchi, Takashi Doi, Yoshitaka Nishiyama, Shoji Kyo, Shigeru Suzuki, Masugu Sato, Shinji Fujimoto
Corrosion Science, **55** 219–225 (2012)
- A-014 Dissolution Characteristics and Morphology of Large-sized Scorodite Particles Synthesized from Fe(II) and As(V) in Aqueous Solution.
Shun Fujieda, Kozo Shinoda, Takeharu Inanaga, M. Abumiya, Shigeru Suzuki
High Temperature Materials and Processes, **31** 451–458 (2012)
- A-015 Environmental Leaching Characteristics of Scorodite Synthesized with Fe(II) Ions
Tetsuo Fujita, Shun Fujieda, Kozo Shinoda, Shigeru Suzuki
Hydrometallurgy, **111-112** 87–102 (2012)
- A-016 Low Temperature Synthesis of FePt Nanoparticles by Polyol Process
Kenji Fukuda, Shun Fujieda, Kozo Shinoda, Shigeru Suzuki, B. Jeyadevan
J. Phys.: Conference Series, **352** 012020 1–6 (2012)

- A-017 Characterization of Microstructure and Mechanical Properties of High-Purity Iron Added with Copper.
Osamu Taguchi, Su Yeon Lee, M.Uchikoshi, Minoru Isshiki, ChanGyu Lee, Shigeru Suzuki, Vladimir S. Gornakov
J. of the Korean Society for Heat Treatment, **25**(1) 22–26 (2012)
- A-018 Effect of Phosphorus on Microstructure, Mechanical Properties, and Formation of Retained Austenite in TRIP Steels
Eui Pyo Kwon, Shun Fujieda, Kozo Shinoda, Shigeru Suzuki
Key Engineering Materials, **508** 128–132 (2012)
- A-019 Oxidation of Tungstate-Containing Green Rust(Cl-) in Aqueous Solution
Kozo Shinoda, Shun Fujieda, S. Tsuru, Shigeru Suzuki
Material Corrosion, **63** 343–349 (2012)
- A-020 Synthesis of Ni Carbide Nanoparticles with Ni₃C-type Structure in Polyol Solution Containing Dispersant
Shun Fujieda, Kozo Shinoda, Shigeru Suzuki, Balachandran Jeyadevan
Materials Transactions, **53** 1716–1720 (2012)
- A-021 One-step Synthesis of Nanocrystalline ZnO via Cryomilling
M.Fabian, G.Tyuleiv, A.Feldhoff, N.Kostove, P.Kollar, S.Suzuki, F.Saito, V.Sepelak
Powder Technology, **235** 395–399 (2012)
- B-001 微細構造解析に基づく Cu-Ni-Si-Fe 合金の溶質元素と転位の時効挙動の解明
佐藤成男, 長谷川啓史, 高橋洋平, 我妻和明, 鈴木茂
銅と銅合金, **51**(1) 158–163 (2012)
- G-003 Various Arsenic Treatments in Non-Ferrous Metallurgy and Other Potential Applications
Tetsuo Fujita, Shun Fujieda, Kozo Shinoda, Shigeru Suzuki
TMS Annual Meeting, 397–406, Japan, Tokyo (2012.11)
- G-004 Scorodite Solubility and Storage Management Systems for Arsenic-Bearing Compounds
Tetsuo Fujita, Shun Fujieda, Kozo Shinoda, Shigeru Suzuki
TMS Annual Meeting, 407–417, Japan, Tokyo (2012.11)
- G-005 Lattice defects in plastically deformed single crystals of iron base alloys studied by positron probe microanalysis
Eui Pyo Kwon, Shigeru Suzuki, Satoshi Jinno, Masanori Fujinami
The 3rd International Symposium on Steel Science, Japan, Kyoto (2012.5.27-30)
- I-002 磁場誘起相変態による巨大磁歪特性
藤枝俊
ミニシンポジウム「機能材料の微細構造と特性に関する最近の話題」, 仙台 (2012.12)
- I-003 Green Rust の酸化とその場測定
吉野絢, 藤枝俊, 篠田弘造, 鈴木茂
東北大学多元研・九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム, 仙台 (2012.7.30)
- I-004 X 線吸収分光を利用した複雑系化合物中有害元素の化学状態分析
篠田弘造, 小川泰正, 井上千弘
東北大学多元研・九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム, 仙台 (2012.7.30)
- I-005 金属・合金ナノ粒子の合成とその局所構造
篠田弘造, 鈴木茂, Balachandran Jeyadevan
東北大学多元研・九州シンクロトロン光研究センター合同シンポジウム, 仙台 (2012.7.30)

スピン量子物性研究分野

- A-022 Stripelike magnetism in a mixed-valence insulating state of the Fe-based ladder compound CsFe₂Se₃
Fei Du, Kenya Ohgushi, Yusuke Nambu, Takateru Kawakami, Maxim Avdeev, Yasuyuki Hirata, Yoshitaka Watanabe, Taku J Sato, Yutaka Ueda
Physical Review B, **85**(21) 214436(1)–214436(5) (2012)
- A-023 Determination of spin Hamiltonian in the Ni₄ magnetic molecule
K. Iida, S.-H. Lee, T. Onimaru, K. Matsubayashi, T. J. Sato
Physical Review B, **86**(6) 064422(1)–064422(6) (2012)
- A-024 Spin dynamics and spin freezing in the triangular lattice antiferromagnets FeGa₂S₄ and NiGa₂S₄
S. Zhao, P. Dalmas de Réotier, A. Yaouanc, D.E. MacLaughlin, J.M. Mackie, O.O. Bernal, Y. Nambu, T. Higo, S. Nakatsuji
Physical Review B, **86** 064435 (2012)
- A-025 Intermediate-valence icosahedral Au-Al-Yb quasicrystal
Tetsu Watanuki, Shiro Kashimoto, Daichi Kawana, Teruo Yamazaki, Akihiko Machida, Yukinori Tanaka, Taku J. Sato
Physical Review B, **86**(9) 094201(1)–094201(6) (2012)
- A-026 Ferroquadrupolar ordering in PrTi₂Al₂₀
Taku J. Sato, Soshi Ibuka, Yusuke Nambu, Teruo Yamazaki, Tao Hong, Akito Sakai, Satoru Nakatsuji
Physical Review B, **86**(18) 184419(1)–184419(8) (2012)
- I-006 カゴメ格子 Cs₂Cu₃SnF₁₂
佐藤卓
HRC 研究会, 東海, 日本 (2012.11.6)

- I-007 BL23 を用いたサイエンスの可能性
佐藤卓
J-PARC 偏極中性子散乱装置 POLANO 計画研究会, KEK S 型課題審査会, 東海, 日本 (2012.11.12)
- I-008 中性子磁気非弾性散乱による“非”磁性状態の研究
佐藤卓
第 123 回東北大学金属材料研究所講演会, 仙台, 日本 (2012.5.23-24)
- I-009 中性子非弾性散乱によるスピンダイナミクス研究
佐藤卓
第 12 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 仙台, 日本 (2012.12.10)
- I-010 鉄系スピンラダー物質の磁性
南部雄亮, 羽合孝文, 大串研也, F. Du, 上床美也, M. Avdeev, J. Ma, S. Chi, 吉澤英樹, 上田寛, 佐藤卓
第 12 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 仙台, 日本 (2012.12.10)
- I-011 GPTAS-IRT プロジェクト課題の成果
佐藤卓
東京大学物性研究所 ISSP ワークショップ「3 軸分光器研究会」, 柏, 日本 (2012.4.27)
- I-012 大学共同利用の三軸分光器の今後について
佐藤卓
東京大学物性研究所 ISSP ワークショップ「定常中性子源三軸分光器の役割と偏極中性子散乱」, 柏, 日本 (2012.7.23-24)

ナノスケール磁気デバイス研究分野

- A-027 Frequency and Time Dependent Microwave Assisted Switching Behaviors of Co/Pt Nanodots
Satoshi Okamoto, Nobuaki Kikuchi, Jin Li, Osamu Kitakami, Takehito Shimatsu, Hajime Aoi
Applied Physics Express, **5** 043001-1–043001-3 (2012)
- A-028 Significant Reduction of Switching Field and its Distribution in Co/Pt Nanodots with Assistance of Radio Frequency Field
Satoshi Okamoto, Nobuaki Kikuchi, Masaki Furuta, Osamu Kitakami, Takehito Shimatsu
Applied Physics Express, **5** 093005-1–093005-3 (2012)
- A-029 Fabrication of (Co-Fe)-B particles with magnetic softness
Y. Shimada, Y. Endo, M. Yamaguchi, S. Okamoto, O. Kitakami
IEEE Transactions on Magnetics **48**, 2903-2906 (2012), **48** 2903–2906 (2012)
- A-030 Perpendicular Anisotropy and Gilbert Damping in Sputtered Co/Pd Multilayers
T. Kato, Y. Matsumoto, S. Kashima, S. Okamoto, N. Kikuchi, S. Iwata, O. Kitakami, S. Tsunashima
IEEE Transactions on Magnetics, **48**(11) 3288–3291 (2012)
- A-031 Correlation between Switching Field and Microstructure of Individual Co/Pt Dots
Nobuaki Kikuchi, Yusuke Murayama, Yasukazu Murakami, Satoshi Okamoto, Daisuke Shindo, Osamu Kitakami
Japanese Journal of Applied Physics, **51** 103002-1–103002-4 (2012)
- A-032 High permeability and electromagnetic noise suppression characteristics of Fe–B–P sub-micron particle chains and their composites with NiZn–ferrite nanoparticles
C. Yao, Y. Shimada, S. Muroga, G. W. Qin, S. Okamoto, O. Kitakami, Y. Endo, M. Yamaguchi
Journal of Alloys and Compounds, **554** 414–418 (2012)
- A-033 Dry-etching damage to magnetic anisotropy of Co-Pt dot arrays characterized using anomalous Hall effect
T. Shimatsu, H. Kataoka, K. Mitsuzuka, H. Aoi, N. Kikuchi, O. Kitakami
Journal of Applied Physics, **111** 07B908-1–07B908-4 (2012)
- A-034 Switching time of a single spin in linearly varying field
Y. Uesaka, Y. Suzuki, O. Kitakami, Y. Nakatani, N. Hayashi, H. Fukushima
Journal of Applied Physics, **111** 123907 (2012)
- A-035 Switching Behaviors and its Dynamics of a Co= Pt Nanodot Under the Assistance of rf Fields
Satoshi Okamoto, Nobuaki Kikuchi, Masaki Furuta, Osamu Kitakami, Takehito Shimatsu
Physical Review Letters, **109** 237209-1–237209-4 (2012)
- B-002 Co/Pt ドットの反転磁場のパルス磁場立ち上がり時間依存性
菊池 伸明, 巢山 宜裕, 岡本 聡, 北上 修
電気学会論文誌, **132**(10) 838–843 (2012)
- H-001 垂直磁気異方性を有するナノ磁性ドットを用いた マイクロ波アシスト磁化反転
岡本 聡, 菊池伸明, 古田正樹, 北上 修, 島津武仁
マグネティクス研究会資料, (2012)
- H-002 Co/Pt ナノドットを用いたマイクロ波アシスト磁化反転
岡本 聡, 菊池伸明, 古田正樹, 北上 修, 島津武仁, 青井 基
信学技報, (2012)
- H-003 マイクロ波アシストにおける Co/Pt ナノドットの磁化反転挙動
岡本 聡, 菊池伸明, 古田正樹, 北上 修, 島津武仁
日本磁気学会 第 185 回研究会資料, (2012)

超臨界流体・反応研究分野

- A-036 Powder synthesis and ammonothermal crystal growth of GaN from metallic Ga in the presence of NH₄I
Q. Bao, H. Sawayama, T. Hashimoto, F. Sato, K. Hazu, Y. Kagamitani, T. Ishinabe, M. Saito, R. Kayano, D. Tomida, K. Qiao, S. F. Chichibu, C. Yokoyama, T. Ishiguro
CrystEngComm, **14** 3351–3354 (2012)
- A-037 Viscosity and Thermal Conductivity of 1-Hexyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate and 1-Octyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate at Pressures up to 20 MPa
Daisuke Tomida, Satoshi Kenmochi, Takao Tsukada, Kun Qiao, Quanxi Bao, Chiaki Yokoyama
International Journal of Thermophysics, **33** 959–969 (2012)
- A-038 Improving the purity of GaN grown by the ammonothermal method with in-autoclave gas-phase acidic mineralizer synthesis
D. Tomida, S. F. Chichibu, Y. Kagamitani, Q. Bao, K. Hazu, R. Simura, K. Sugiyama, C. Yokoyama, T. Ishiguro, T. Fukuda
Journal of Crystal Growth, **348** 80–84 (2012)
- A-039 Enhanced growth rate for ammonothermal gallium nitride crystal growth using ammonium iodide mineralizer
D. Tomida, Y. Kagamitani, Q. Bao, K. Hazu, H. Sawayama, S. F. Chichibu, C. Yokoyama, T. Fukuda, T. Ishiguro
Journal of Crystal Growth, **353** 59–62 (2012)
- A-040 Heat and Fluid Flow in Solvothermal Autoclave for Single-Crystal Growth Process
Yoshio Masuda, Akira Suzuki, Tohru Ishiguro, Chiaki Yokoyama
Journal of Thermal Science and Technology, **7** 379–386 (2012)

高温材料物理化学研究分野

- A-041 Analysis of the dislocation and polarity in an AlN layer grown using Ga-Al flux
M. Adachi, M. Takasugi, D. Morikawa, K. Tsuda, A. Tanaka, H. Fukuyama
Applied Physics Express, **5** 101001-1–101001-3 (2012)
- A-042 Elimination of rotational domain in AlN layers grown from Ga-Al flux and effects of growth temperature on the layers
M. Adachi, N. Sugiyama, A. Tanaka, H. Fukuyama
Materials Transactions, **53(7)** 1295–1300 (2012)
- A-043 Thermal conductivity measurement of molten copper using an electromagnetic levitator superimposed with a static magnetic field
Y. Baba, T. Inoue, K. Sugioaka, H. Kobatake, H. Fukuyama, M. Kubo, T. Tsukada
Measurement Science & Technology, **23** 045103 (2012)
- A-044 Normal Spectral Emissivity Measurement of Liquid Iron and Nickel Using Electromagnetic Levitation in Direct Current Magnetic Field
H. Kobatake, H. Khosroabadi, H. Fukuyama
Metallurgical and Materials Transactions A, **43A** 2466–2472 (2012)
- A-045 Influence of sputter power and N₂ gas flow ratio on crystalline quality of AlN layers deposited at 823 K by RF reactive sputtering
T. Kumada, M. Ohtsuka, K. Takada, H. Fukuyama
Physica Status Solidi C: Conferences and critical reviews, **9(3-4)** 515–518 (2012)
- C-002 Thermodynamic study of the Al-C-O-N system for developing novel crystal growth processes of aluminum nitride
Hiroyuki Fukuyama
KUROSAKI HARIMA Technical Report Special Edition for UNITECR 2011, **159** 4–8 (2012)
- D-002 オーガナイズドセッション：高温融体と材料プロセス
正木匡彦, 須佐匡裕, 福山博之, 柴田浩幸
熱物性, **26(1)** 35–36 (2012)
- I-013 超高温熱物性計測システム装置の活用・普及促進
大塚 誠
JASIS 2012 (旧分析展/科学機器展) 「先端計測分析技術・機器開発プログラム」開発成果の活用・普及促進, 千葉, 日本 (2012.9.6)
- I-014 非鉄精錬プロセスにおける耐火物技術の調査研究
福山博之, 岡部 進
(財) 日本鉱業振興助成 平成 24 年度研究成果報告書, 39–40, (財) 日本鉱業振興会, 東京, 日本 (2012.11.9)
- I-015 超高温熱物性計測システム装置の活用・普及促進
大塚 誠
産学官連携ジャーナル, **8(6)** 40, 独立行政法人 科学技術振興機構 (JST) (2012.6)
- I-016 スパッタ法による ITO 膜中の In の代替・低減に向けた取り組み
大塚 誠
日本学術振興会, 素材プロセス第 6 9 委員会, 第 2 分科会 (新素材関連技術) [第 6 6 回] 研究会, 東京, 日本 (2012.7.31)
- I-017 鉄-酸素-炭素系融体の表面張力および吸着機構の解明
福山博之, 諸星圭祐
日本学術振興会製鋼第 19 委員会反応プロセス研究会, 東京, 日本 (2012.1.24)

(プロセスシステム工学研究部門)

基盤素材プロセッシング研究分野

- A-046 Fundamental researches on the high-speed and high-efficiency steelmaking reaction
Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata, Nobuhiro Maruoka
High Temperature Materials and Processes, **31(3)** 195–201 (2012)
- A-047 Thermodynamic Properties of Lead Oxide in Mixture of the Stainless Steelmaking Slag and Nonferrous Smelting Slag
Nobuhiro Maruoka, Shigeru Ueda, Hiroyuki Shibata, Katsunori Yamaguchi, Shin-ya Kitamura
High Temperature Materials and Processes, **31(3)** 273–279 (2012)
- A-048 Dissolution behavior of dicalcium silicate and tricalcium phosphate solid solution and other phases of steelmaking slag in an aqueous solution
Takuya Teratoko, Nobuhiro Maruoka, Hiroyuki Shibata, Shin-ya Kitamura
High Temperature Materials and Processes, **31(4,5)** 329–338 (2012)
- A-049 Influence of Solid CaO and Liquid Slag on Hot Metal Desulfurization
Koichi Takahashi, Keita Utagawa, Hiroyuki Shibata, Shin-ya Kitamura, Naoki Kikuchi, Yasushi Kishimoto
ISIJ International, **52(1)** 10–17 (2012)
- A-050 Influence of Bottom Bubbling Rate on Formation of Metal Emulsion in Al-Cu alloy and Molten Salt System
Duk-Yong Song, Nobuhiro Maruoka, Govind S. Gupta, Hiroyuki Shibata, Shin-ya Kitamura, Naoto Sasaki, Yuji Ogawa, Michitaka Matsuo
ISIJ International, **52(6)** 1018–1025 (2012)
- A-051 Modeling of Ascending/Descending Velocity of Metal Droplet Emulsified on Pb-Salt System
D.Y. Song, N. Maruoka, G. S. Gupta, H. Shibata, S. Kitamura, S. Kamble
Metallurgical and Materials Transactions B, **43B(4)** 973–983 (2012)
- A-052 Influence of Partial Pressure of Sulfur and Oxygen on Distribution of Fe and Mn between Liquid Fe-Mn Oxysulfide and Molten Slag
Sun-joong Kim, Hiroyuki Shibata, Jun Takekawa, Shin-ya Kitamura, Katsunori Yamaguchi, Youn-bae Kang
Metallurgical and Materials Transactions B, **43B(5)** 1069–1077 (2012)
- D-003 製鋼スラグによる被災農地の再生
北村信也, 伊藤豊彰, 丸岡伸洋, 柴田浩幸
金属, **82(11)** 1011–1015 (2012)
- G-006 Removal of Rare Elements from Iron Ore using Iron- and Steelmaking Processes
Ryo Inoue, Masashi Nakamoto, Farshid Pahlevani, Takaiku Yamamoto, Shin-ya Kitamura, Tatsuro Ariyama
Proceedings of 5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, **CD-ROM**, ドイツ, Dresden (2012.10.1-3)
- G-007 Modelling of Metal-Slag Emulsion
Smita Kamble, Duk-Yong Song, Abitha Dhavamanai, Govind Sharan Gupta, Nobuhiro Maruoka, Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata
Proceedings of 5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, **CD-ROM**, ドイツ, Dresden (2012.10.1-3)
- G-008 Solid-State Reaction between Manganese Silicate and Fe-Mn-Si Alloy Containing Sulphur
Kyung-Ho Kim, Hiroyuki Shibata, Shin-ya Kitamura
Proceedings of 5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, **ドイツ**, Dresden (2012.10.1-3)
- G-009 Control of non-metallic inclusion properties in solid steel
Shin-ya Kitamura, Hiroyuki Shibata, Akifumi Harada
Proceedings of 5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, **CD-ROM**, ドイツ, Dresden (2012.10.1-3)
- G-010 Composition change of inclusions during ladle treatment by the reaction with slag and refractory
Akifumi Harada, Gaku Miyano, Nobuhiro Maruoka, Hiroyuki Shibata, Shin-ya Kitamura
Proceedings of 8th International Conference on Clean Steel, **CD-ROM**, ハンガリー, Budapest (2012.5.14-16)
- G-011 Thermal Conductivity of R-Na₂O-SiO₂ (R=Al₂O₃, CaO) Melts
Hiromichi Ohta, Hiroyuki Shibata, Hiroki Hasegawa, Takuya Kowatari, Yasuhiro Shiroki, Shin-ya Kitamura, Yoshio Waseda
Proceedings of 9th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, MOLTEN2012, **CD-ROM**, 中国, Beijing (2012.5.28-30)
- G-012 Future Research to Produce Clean Steel
Shin-ya Kitamura
Proceedings of Professor Hae-Geon Lee Symposium —Clean Steel in Future—, 27–36, **韓国**, Pohang (2012.6.1)
- G-013 ACTIVITY MEASUREMENT OF FeS AND MnS IN Fe-Mn-S-O MELTS EQUILIBRATED WITH STEEL REFINING SLAG
Hiroyuki SHIBATA, Jun TAKEKAWA, Sun-Joong KIM, Shin-ya KITAMURA, Katsunori YAMAGUCHI
SCANMET IV, 4th International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking, **2** 577–584, Swera

Mefos, Sweden, Lulea (2012.6.10-13)

- G-014 Activity Measurement of FeS and MnS in Fe-Mn-S-O Metls Equilibrated with Steel Refining Slags
Hiroyuki Shibata, Jun Takekawa, Sun-joong Kim, Shin-ya Kitamura, Katsunori Yamaguchi
Proceedings of 4th International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking –SCANMET –,
CD-ROM, Sweden, Lulea (2012.6.11-13)
- G-015 Prospect of Converter Steelmaking Technology
Shin-ya Kitamura
Proceedings of Asia Steel International Conference, **CD-ROM**, 中国, 北京 (2012.9.24-26)
- G-016 Importance of Kinetic Models in the Analysis of Steelmaking Reaction
Shin-ya Kitamura
Proceedings of the Eighth Korea-Japan Workshop on Science and Technology in Ironmaking and Steelmaking,
1–8, 韓国, Jeju (2012.9.3-4)
- I-018 Al 合金 - 溶融塩中におけるメタルエマルジョン生成
北村信也, Duk-Yong Song, 丸岡伸洋, Govind S. Gupta, 柴田浩幸, 佐々木直人, 小川雄司, 松尾充高
日本学術振興会製鋼第 19 委員会反応プロセス研究会, 19 委-12596, 反応プロセス 54 (2012.1.24)
- I-019 溶鋼 - 酸化物間の競合反応モデルによる介在物組成の予測モデル
原田晃史, 丸岡伸洋, 柴田浩幸, 北村信也
日本学術振興会製鋼第 19 委員会反応プロセス研究会, 19 委-12612, 反応プロセス -2 (2012.5.8)
- I-020 1623K におけるマグネシオウスタイト飽和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FetO-MgO-SiO}_2$ 系スラグと固体鉄間のリン分配
丸岡伸洋, 柴田浩幸, 北村信也, 小野慎平
日本学術振興会製鋼第 19 委員会反応プロセス研究会, 19 委-12614, 反応プロセス -4 (2012.5.8)

機能性粉体プロセス研究分野

- A-053 DEM simulation of bead motion during wet bead milling using an enlarged particle model
Yasuhiro Yamamoto, Rikio Soda, Junya Kano, Fumio Saito
International Journal of Mineral Processing, 93–99 (2012)
- A-054 Mechanochemical sulfidization of lead oxides by grinding with sulfur
Wenqi Yuan, Jinhui Li, Qiwu Zhang, Fumio Saito
Powder Technology, **230** 63–66 (2012)
- B-003 棒状粒子ふるい分け挙動の DEM シミュレーション
山根圭司, 石原真吾, 曾田力央, 加納純也, 齋藤文良
粉体工学会誌, **49(11)** 818–826 (2012)
- B-004 FRP モルタル管廃材のリサイクルプロセスの研究開発
近藤 光, 大村高弘, 阿部浩也, 加納純也, 内藤牧男
粉体工学会誌, **49(11)** 827–831 (2012)
- F-001 粉体・微粒子のサイズリダクション (粉砕・分級) 技術 - 最適化と操作ノウハウ -
加納純也
“第 2 章 第 9 節 粉砕工程におけるシミュレーション”, p.201–222, (2012)
- I-021 粉体装置の最適化のためのシミュレーション
加納純也
国際粉体工業展 東京 2012 (POWTEX TOKYO 2012), 東京 (2012.11.28-30)
- I-022 < 最終講義報告 > 齋藤文良先生 最終講義
曾田力央, 加納純也
粉体工学会誌, **49(10)** 778–779, 粉体工学会 (2012.10.10)

高機能ナノ材料創成研究分野

- A-055 Temperature-responsive one-dimensional nanogels formed by the cross-linker-aided single particle nanofabrication technique
Masaaki Omichi, Hiromi Marui, Katsuyoshi Takano, Satoshi Tsukuda, Masaki Sugimoto, Susumu Kuwabata, Shu Seki
Appl. Mater. Interfaces, **4** 5492–5497 (2012)
- A-056 The relationship between milling a new silica-doped zirconia and its resistance to low-temperature degradation (LTD): a pilot study
Takashi Nakamura, Hirofumi Usami, Hiroshi Ohnishi, Hisataka Nishida, Xuehua Tang, Kazumichi Wakabayashi, Tohru Sekino, Hirofumi Yatani
Dental Materials Journal, **31(1)** 106–112 (2012)
- A-057 Fabrication of nanowires based on polystyrene derivatives by single particle nano-fabrication technique
A. Asano, Y. Maeyoshi, K. Takano, M. Omichi, M. Sugimoto, M. Yoshikawa, S. Tsukuda, S.-I. Tanaka, A. Saeki, S. Seki
J. Photopolym. Sci. Technol., **25** 685–688 (2012)
- A-058 Semiconducting cross-linked polymer nanowires prepared by high-energy single-particle track reactions
S. Seki, A. Saeki, W. Choi, Y. Maeyoshi, M. Omichi, A. Asano, K. Enomoto, C. Viavakumar, M. SAugimoto, S. Tsukuda, S.-I. Tanaka
J. Phys. Chem. B, **116** 12857–12863 (2012)

- A-059 Fabrication and arrangement of clickable nanowires by the single-particle nanofabrication technique
A Asano, M Omichi, S Tsukuda, K Takano, M Sugimoto, A Saeki, S Seki
J. Phys. Chem. C, **116** 17274–17279 (2012)
- A-060 Sugar nanowires based on cyclodextrin on quartz crystal microbalance for gas sensing with ultra-high sensitivity
A Asano, Y Maeyoshi, S Watanabe, A Saeki, M Sugimoto, M Yoshikawa, H Nanto, S Tsukuda, S-I Tanaka, S Seki
Radiat. Phys. Chem., DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.06.018 (2012)
- A-061 Poly(vinylphenol) nanowires including Au nanoparticles formed by single nanofabrication technique
Satoshi Tsukuda, Masaki Sugimoto, Akira Idesaki, Atsushi Asano, Shu Seki, Shun-Ichiro Tanaka
Radiat. Phys. Chem., DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.06.048 (2012)
- A-062 Synthesis of Sm-doped TiO₂ nanotube and analysis of its methylene blue removal properties under dark and UV irradiated conditions
Dong Jin Park, Tohru Sekino, Satoshi Tsukuda, Shun-Ichiro Tanaka
Research on Chemical Intermediates, DOI:10.1007/s11164-012-0614-x (2012)
- A-063 Fullerene nanowires as a versatile platform for organic electronics
Maeyoshi Y, Saeki A, Suwa S, Omichi M, Marui H, Asano A, Tsukuda S, Sugimoto M, Kishimura A, Kataoka K, Seki S
Scientific Reports, **2(600)** (2012)
- B-005 Nanostructures and physicochemical properties of Pt nanoparticle-loaded titania nanotubes synthesized by photoreduction method
D. J. Park, T. Sekino, S. Tsukuda, S.-I. Tanaka
J. Ceram. Soc. Japan, **120(7)** 307–310 (2012)
- D-004 酸化物ナノチューブの構造修飾による機能化
関野 徹, 朴 勳鎮, 金 長烈, 田中俊一郎
マテリアルインテグレーション, **25(3)** 17–24 (2012)
- F-002 材料科学・材料工学 - 基礎から応用まで -
滝澤博胤, 関野 徹, 林 大和
東京化学同人 (2012)
- I-023 環境低負荷プロセスによる材料表面への低次元ナノ構造酸化物の構築
関野 徹, 加賀 晃樹, 田中 俊一郎
新学術領域研究「融合マテリアル」第4回公開シンポジウム, 仙台, 日本 (2012.1.30)
- I-024 酸化物ナノチューブの高次構造設計による歯科用バイオマテリアルへの応用
西田尚敬, 関野 徹, 山本一世, 田中俊一郎
第12回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 仙台, 日本 (2012.12.10)
- I-025 Photoluminescence and catalytic properties of rare earth-doped titania Nanotubes
Dong Jin Park, Tohru Sekino, Satoshi Tsukuda, Shun-Ichiro Tanaka
東北大学研究所連携プロジェクト第3期平成23年度成果報告会『ヒューマンサイエンス&テクノロジー』, 仙台, 日本 (2012.3.5)

超臨界ナノ工学研究分野

- A-064 Supercritical Hydrothermal Synthesis and In Situ Organic Modification of Indium Tin Oxide Nanoparticles Using Continuous-Flow Reaction System
J. Lu, K. Minami, S. Takami, M. Shibata, Y. Kaneko, T. Adschiri
ACS Applied Materials & Interfaces, **4(1)** 351–354 (2012)
- A-065 Quantum Dot Motion on Microtubules
A. Sikora, D. Oliveira, K. Kim, AL Liao, M. Umetsu, I. Kumagai, T. Adschiri, W. Hwang, W. Teizer
Chemistry Letters, **41(10)** 1215–1217 (2012)
- A-066 Simple and rapid synthesis of ZrO₂ nanoparticles from Zr(OEt)₄ and Zr(OH)₄ using a hydrothermal method
M. Taguchi, S. Takami, T. Adschiri, T. Nakane, K. Sato, T. Naka
CrystEngComm, **14(6)** 2117–2123 (2012)
- A-067 Synthesis of surface-modified monoclinic ZrO₂ nanoparticles using supercritical water
M. Taguchi, S. Takami, T. Adschiri, T. Nakane, K. Sato, T. Naka
CrystEngComm, **14(6)** 2132–2138 (2012)
- A-068 Mechanistic study on the synthesis of one-dimensional yttrium aluminum garnet nanostructures under supercritical hydrothermal conditions in the presence of organic amines
A. Sahraneshin, S. Takami, D. Hojo, T. Arita, K. Minami, T. Adschiri
CrystEngComm, **14(18)** 6085–6092 (2012)
- A-069 Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis of Water-Dispersible Hafnium Oxide Nanoparticles in Highly Alkaline Media
A. Sahraneshin, S. Asahina, T. Togashi, V. Singh, S. Takami, D. Hojo, T. Arita, K. Minami, T. Adschiri
Crystal Growth and Design, **12(11)** 5219–5226 (2012)
- A-070 Hydrothermal extractive upgrading of bitumen without coke formation
Javier Vilcaez, Masaru Watanabe, Noriaki Watanabe, Atsushi Kishita, Tadafumi Adschiri
Fuel, **102** 379–385 (2012)

- A-071 Kinetic Study on the Selective Production of 2-(Hydroxybenzyl)-4-methylphenol from Organosolv Lignin in a Mixture of Supercritical Water and p-Cresol
S. Takami, K. Okuda, X. Man, M. Umetsu, S. Ohara, T. Adschiri
Industrial & Engineering Chemistry Research, **51(13)** 4804–4808 (2012)
- A-072 Mechanical stabilities of K4 carbon and K4-like NaC2
B. Wen, S. Takami, Y. Kawazoe, T. Adschiri
Journal of Physics and Chemistry of Solids, **73(11)** 1264–1267 (2012)
- A-073 Impact of magnetic field on molecular alignment and electrical conductivity in phthalocyanine nanowires
S. Takami, S. Furumi, Y. Shirai, Y. Sakka, T. Chikyow, Y. Wakayama
Journal of Materials Chemistry, **22(17)** 8629–8633 (2012)
- A-074 Continuous hydrothermal synthesis of 3,4-dihydroxyhydrocinnamic acid-modified magnetite nanoparticles with stealth-functionality against immunological response
T. Togashi, S. Takami, K. Kawakami, H. Yamamoto, T. Naka, K. Sato, K. Abe, T. Adschiri
Journal of Materials Chemistry, **22(18)** 9041–9045 (2012)
- A-075 Instant and supersaturated dissolution of naproxen and sesamin (poorly water-soluble drugs and supplements) nanoparticles prepared by continuous expansion of liquid carbon dioxide solution through long dielectric nozzle
Toshihiko Arita, Noriyoshi Manabe, Koichi Nakahara
Journal of Nanoparticle Research, **14(11)** 1251 (2012)
- A-076 Flocculation and Re-Dispersion of Colloidal Quantum Dots
N. Manabe, S. Hanada, N. Aoki, Y. Futamura, K. Yamamoto, T. Adschiri
Journal of chemical engineering of Japan, **45(11)** 917–923 (2012)
- A-077 Preparation of aqueous dispersible styrene-maleic amide encapsulated CoAl₂O₄ nanocrystals using supercritical water flow type apparatus
D. Rangappa, S. Ohara, S. Takami, T. Naka, A. Kondo, M. Ishii, T. Kobayashi, T. Adschiri
Materials Research Innovations, **16(1)** 30–37 (2012)
- A-078 Synthesis and morphology control of surface functionalized nanoscale yttrium aluminum garnet particles via supercritical hydrothermal method
A. Sahraneshin, S. Takami, K. Minami, D. Hojo, T. Arita, T. Adschiri
Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, **58(1)** 43–50 (2012)
- A-079 Synthesis of shape-controlled organic-hybridized hafnium oxide nanoparticles under sub- and supercritical hydrothermal conditions
A. Sahraneshin, S. Takami, D. Hojo, K. Minami, T. Arita, T. Adschiri
The Journal of Supercritical Fluids, **62** 190–196 (2012)
- A-080 Neutron radiography on tubular flow reactor for hydrothermal synthesis: In situ monitoring of mixing behavior of supercritical water and room-temperature water
S. Takami, K. Sugioka, T. Tsukada, T. Adschiri, K. Sugimoto, N. Takenaka, Y. Saito
The Journal of Supercritical Fluids, **63** 46–51 (2012)
- B-006 Highly Concentrated Colloidal Dispersion of Decanoic Acid Self-assembled Monolayer-protected CeO₂ Nanoparticles Dispersed to a Concentration of up to 77 wt% in an Organic Solvent
Toshihiko Arita, Jungwoo Yoo, Yu Ueda, Tadafumi Adschiri
Chemistry Letters, **41(10)** 1235–1237 (2012)
- C-003 High-resolution low-voltage scanning electron microscope study of nanostructured materials
S. Asahina, T. Togashi, O. Terasaki, S. Takami, T. Adschiri, M. Shibata, N. Erdman
Microscopy and Analysis, **26(7)** S12–S14 (2012)
- D-005 表面修飾無機ナノ粒子と有機材料のハイブリッド材料の開発
高見 誠一, 阿尻 雅文
OHM, **99(9)** 8–9 (2012)
- D-006 ナノ粒子の配列複合化と機能化
高見 誠一, 富樫 貴成, 北條 大介, 有田 稔彦, 青木 宣明, 阿尻 雅文
セラミックス, **47(8)** 613–615 (2012)
- D-007 超臨界水熱場における in-situ 表面修飾法 CeO₂ ナノ粒子へのジカルボン酸修飾とその効果
田口 実, 名嘉 節, 高見 誠一, 阿尻 雅文, 大原 智
マテリアルインテグレーション, **25(10)** 3–10 (2012)
- D-008 超臨界水熱プロセスによるナノ粒子の合成とハイブリッド化 粒子表面改質による相反機能材料開発
阿尻 雅文, 新井 智宏, 石川 佳澄, 上野 真孝, 上田 正孝, 岡田 拓也, 大島 英紀, 中川 孝行, 福島 敬二, 前田 重之, 宮田 建治, 森下 丈弘, 山縣 利貴, 高見 誠一, 青木 宣明, 有田 稔彦, 北條 大介, 南 公隆, 富樫 貴成, 朝比奈 俊輔, 田口 実, 梅津 光央, 大原 智, 名嘉 節
高圧力の科学と技術, **22(2)** 89–96 (2012)
- 光物質科学研究分野
- A-081 Synthesis of platinum-based binary and ternary alloy nanoparticles in an intense laser field
Yuliati Herhani, Takahiro Nakamura, Shunichi Sato
Journal of Colloid and Interface Science, **375(1)** 78–87 (2012)
- A-082 Fabrication of solid-solution gold–platinum nanoparticles with controllable compositions by high-intensity laser

irradiation of solution

Takahiro Nakamura, Yuliati Herbani, Shunichi Sato

Journal of Nanoparticle Research, **14**(4) 785 (2012)

A-083 Focusing of higher-order radially polarized Laguerre-Gaussian beam

Yuichi Kozawa, Shunichi Sato

Journal of Optical Society of America A, **29**(11) 2439–2443 (2012)

D-009 光ファイバを用いたベクトルビームの増幅

佐藤俊一

光アライアンス, **23**(3) 33–37 (2012)

ハイブリッドナノ粒子研究分野

A-084 Preparation of Manganese Doped Cadmium Sulfide Nanoparticles in Zincblende Phase and Their Magnetic Properties

Masafumi Nakaya, Itaru Tanaka, Atsushi Muramatsu

Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **12** 9003–9006 (2012)

D-010 共役ゼン酸化のシリル酸化反応のための Rh-Te ナノ粒子調製

中谷昌史

触媒, **54**(3) 2012 (2012)

エネルギーシステム研究分野

A-085 Behavior of Fission Products in Sulfide Reprocessing Process

Akira Kirishima, Yuuki Amano, Nobuaki Sato

Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, **12**(1) 1–4 (2012)

D-011 希土類鉱石に含まれる放射性核種の取り扱いについて

桐島 陽

Journal of MMIJ, **128**(10, 11) 554–562 (2012)

D-012 福島第一原子力発電所事故における燃料および核分裂生成物の挙動

佐藤修彰

ケミカルエンジニアリング, **57** 6–10 (2012)

D-013 福島第一原子力発電所事故による放射能高汚染と除染への対応

佐藤修彰

環境技術会誌, **57** 14–18 (2012)

F-003 リサイクル・廃棄物事典

柴田悦郎

(2012)

G-017 Chlorination Behavior of Fuel and Structural Materials for Fuel Debris Treatment

N. Sato, A. Kirishima

Proc. of The 4th Asian Conf. Molten Salts Chemistry and Technology, Japan, Miyagi (2012.9.23)

G-018 Structure and Physico-chemical Properties of Molten Thorium Fluoride Mixtures –Synthesis of Thorium-Lithium Fluoride Mixture

H. Matsuura, M. Numakura, K. Fujita, A. Nezu, H. Akatsuka, C. Bessada, N. Sato

Proc. of The 4th Asian Conf. Molten Salts Chemistry and Technology, 249–256, Japan, Miyagi (2012.9.23)

(計測研究部門)

電子分子動力学研究分野

A-086 Double core-hole correlation satellite spectra of N₂ and CO molecules

Motomichi Tashiro, Kiyoshi Ueda, Masahiro Ehara

Chemical Physics Letters, **521** 45–51 (2012)

A-087 New insight into the Auger decay process in O₂: The coincidence perspective

Tiberiu Arion, Ralph Pütner, Cosmin Lupulescu, Ruslan Ovsyannikov, Marko Förstel, Gunnar Öhrwall, Andreas Lindblad, Kiyoshi Ueda, Svante Svensson, Alex M. Bradshaw, Wolfgang Eberhardt, Uwe Hergenroth

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **185** 234–243 (2012)

A-088 Recoil and related effects in molecular photoemission

E. Kukk, K. Ueda, C. Miron

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **185** 278–284 (2012)

A-089 Extracting chemical information of free molecules from K-shell double core-hole spectroscopy

Kiyoshi Ueda, Osamu Takahashi

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, **185** 301–311 (2012)

A-090 Extraction of electron-ion differential scattering cross sections for C₂H₄ by laser-induced rescattering photoelectron spectroscopy

C. Wang, M. Okunishi, R. R. Lucchese, T. Morishita, O. I. Tolstikhin, L. B. Madsen, K. Shimada, D. Ding, K. Ueda

Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, **45** 131001-1–131001-5 (2012)

- A-091 Asymmetry in the molecular-frame photoelectron angular distribution for oxygen 1s photoemission from CO₂
R. R. Lucchese, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, T. Teranishi, N. Saito, K. Ueda
Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, **45** 194014-1–194014-11 (2012)
- A-092 Ultra-Efficient Ionization of Heavy Atoms by Intense X-Ray Free-Electron Laser Pulses
B. Rudek, S.-K. Son, L. Foucar, S.W. Epp, B. Erk, R. Hartmann, M. Adolph, R. Andritschke, A. Aquila, N. Berrah, C. Bostedt, J. Bozek, N. Coppola, F. Filsinger, H. Gorke, T. Gorkhover, H. Graafsma, L. Gumprecht, A. Hartmann, G. Hauser, Sven Herrmann, H. Hirsemann, Peter Holl, A. Hömke, L. Journal, C. Kaiser, N. Kimmel, Faton Krasniqi, K.-U. Kühnel, M. Matysek, M. Messerschmidt, D. Miesner, T. Möller, R. Moshhammer, K. Nagaya, B. Nilsson, G. Potdevin, D. Pietschner, C. Reich, D. Rupp, G. Schaller, I. Schlichting, C. Schmidt, F. Schopper, S. Schorb, C.-D. Schröter, J. Schulz, M. Simon, H. Soltau, L. Strüder, K. Ueda, G. Weidenspointner, R. Santra, J. Ullrich, A. Rudenko, Daniel Rolles
Nature Photonics, **6** 858–865 (2012)
- A-093 Double-slit experiment with a polyatomic molecule: vibrationally resolved C 1s photoelectron spectra of acetylene
L. Argenti, T. D. Thomas, E. Plésiat, X.-J. Liu, C. Miron, T. Lischke, G. Prümper, K. Sakai, T. Ouchi, R. Püttner, V. Sekushin, T. Tanaka, M. Hoshino, H. Tanaka, P. Decleva, K. Ueda, F. Martín
New Journal of Physics, **14** 033012-1–033012-19 (2012)
- A-094 Intramolecular electron diffraction in vibrationally resolved K-shell photoionization of methane
Etienne Plésiat, Luca Argenti, Edwin Kukk, Catalin Miron, Kiyoshi Ueda, Piero Decleva, Fernando Martín
Physical Review A, **85** 023409-1–023409-7 (2012)
- A-095 Interatomic Coulombic decay of fixed-in-space neon dimers
S. K. Semenov, K. Kreidi, T. Jahnke, Th. Weber, T. Havermeier, R. E. Grisenti, X. Liu, Y. Morisita, L. Ph. H. Schmidt, M. S. Schöffler, M. Odenweller, N. Neumann, L. Foucar, J. Titze, B. Ulrich, F. Sturm, H. K. Kim, K. Ueda, A. Czasch, O. Jagutzki, N. A. Cherepkov, R. Dörner
Physical Review A, **85** 043421-1–043421-9 (2012)
- A-096 Charge and energy transfer in argon-core-neon-shell clusters irradiated by free-electron-laser pulses at 62 nm
A. Sugishima, H. Iwayama, S. Yase, H. Murakami, K. Nagaya, M. Yao, H. Fukuzawa, X.-J. Liu, K. Motomura, K. Ueda, N. Saito, L. Foucar, A. Rudenko, M. Kurka, K.-U. Kühnel, J. Ullrich, A. Czasch, R. Dörner, R. Feifel, M. Nagasono, A. Higashiya, M. Yabashi, T. Ishikawa, T. Togashi, H. Kimura, H. Ohashi
Physical Review A, **86** 033203-1–033203-6 (2012)
- A-097 Competition of Resonant and Nonresonant Paths in Resonance-Enhanced Two-Photon Single Ionization of He by an Ultrashort Extreme-Ultraviolet Pulse
Kenichi L. Ishikawa, Kiyoshi Ueda
Physical Review Letters, **108** 033003 (2012)
- A-098 Angle-resolved electron spectroscopy of laser-assisted Auger decay induced by a few-femtosecond x-ray pulse
M. Meyer, P. Radcliffe, T. Tschentscher, J. T. Costello, A. Cavalieri, I. Grguras, A. R. Maier, R. Kienberger, J. Bozek, C. Bostedt, S. Schorb, R. Coffee, M. Messerschmidt, C. Roedig, E. Sistrunk, L. F. Di Mauro, G. Doumy, K. Ueda, S. Wada, S. Düsterer, A. K. Kazansky, N. M. Kabachnik
Physical Review Letters, **108** 063007 (2012)
- A-099 Experimental Verification of the Chemical Sensitivity of Two-Site Double Core-Hole States Formed by an X-Ray Free-Electron Laser
P. Salén, P. van der Meulen, H.T. Schmidt, R. D. Thomas, M. Larsson, R. Feifel, M. N. Piancastelli, L. Fang, B. Murphy, T. Osipov, N. Berrah, E. Kukk, K. Ueda, J. D. Bozek, C. Bostedt, S. Wada, R. Richter, V. Feyer, K. C. Prince
Physical Review Letters, **108** 153003-1–153003-5 (2012)
- D-014 X線自由電子レーザーを用いた原子・分子研究：現状と将来
上田潔
オプトロニクス, **31**(8) 94–100 (2012)
- D-015 部分配向した2原子分子のレーザー誘起再散乱電子分光による電子・イオン微分散乱断面積の抽出
奥西みさき, 上田潔
レーザー研究, **40** 774–779 (2012)

量子電子科学研究分野

- A-100 Vibrational effects on valence electron momentum distributions of ethylene
N. Watanabe, M. Yamazaki, M. Takahashi
Journal of Chemical Physics, **137**(114301) 1–8 (2012)
- A-101 Recoil frame photoelectron angular distributions in core O 1s ionization of H₂CO
M. Stener, P. Decleva, J. Adachi, N. Miyauchi, M. Yamazaki, A. Yagishita
Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, **45**(194004) 1–9 (2012)
- A-102 C 1s photoelectron angular distributions from fixed-in-space CO molecules in the high-energy continuum 50 eV
J. Adachi, M. Kazama, T. Teramoto, N. Miyauchi, T. Mizuno, M. Yamazaki, T. Fujikawa, A. Yagishita
Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, **45**(194007) 1–8 (2012)
- A-103 Singly ionizing 100-MeV/amu C₆⁺ + He collisions with small momentum transfer
K. A. Kouzakov, S. A. Zaytsev, Yu. V. Popov, M. Takahashi
Physical Review A, **86**(032710) 1–8 (2012)
- A-104 Electron-impact ionization of N₂ at large momentum transfer above the double-ionization threshold

D. B. Jones, M. Yamazaki, N. Watanabe, M. Takahashi
Physical Review A, **86(062707)** 1–7 (2012)

- A-105 Interference effects on (e, 2e) electron momentum profiles of CF₄
N. Watanabe, X. J. Chen, M. Takahashi
Physical Review Letters, **108(173201)** 1–5 (2012)

構造材料物性研究分野

- A-106 Modified cross-correlation for efficient white-beam inelastic neutron scattering spectroscopy
K. Tomiyasu, M. Matsuura, H. Kimura, K. Iwasa, K. Ohoyama, T. Yokoo, S. Itoh, E. Kudoh, T. Sato, M. Fujita
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, **667(11)** 89–93 (2012)
- A-107 Ni-substitution effects on the spin dynamics and superconductivity in La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄
M. Matsuura, M. Fujita, H. Hiraka, M. Kofu, H. Kimura, S. Wakimoto, T. G. Perring, C. D. Frost, K. Yamada
Physical Review B, **86** 134529–134537 (2012)
- B-007 Structural and Magnetic Phase Determination of (1-x)BiFeO₃-xBaTiO₃ Solid Solution
Ryoji Kiyamagi, Tadashi Yamazaki, Yuma Sakamoto, Hiroyuki Kimura, Yukio Noda, Kenji Ohyama, Shuki Torii, Masao Yonemura, Junrong Zhang, Takashi Kamiyama
Journal of the Physical Society of Japan, **81(2)** 024603–024609 (2012)
- B-008 Ferroelectricity and Ferrimagnetism of Hexagonal YbFeO₃ Thin Films
H. Iida, T. Koizumi, Y. Uesu, K. Kohn, N. Ikeda, S. Mori, R. Haumont, P. E. Janolin, J. M. Kiat, M. Fukunaga, Y. Noda
Journal of the Physical Society of Japan, **81(2)** 024719–024727 (2012)
- H-004 Ferroelectric KNbO₃ in Orthorhombic Phase
T. Sakakura, N. Ishizawa
Photon Factory Activity Report B, **29** 209 (2012)
- H-005 Space Group Determination of the Magnetically Induced Ferroelectric Phase of Multiferroic YMn₂O₅
T. Sakakura, T. Nakano, Y. Ishikawa, H. Kimura, Y. Noda
Photon Factory Activity Report B, **29** 236 (2012)
- H-006 マルチフェロイック物質と回折実験
野田幸男
「科研費特定領域：フラストレーションが創る新しい物性」Frustration News Letter, **13** 6–7 (2012)
- I-026 実験家からみた電子強誘電性
野田幸男
CMRC 研究会「関連電子系の新奇な誘電性 - 電子物性と構造物性 - 」, 茨城, 日本 (2012.11.20)
- I-027 Introduction of neutron and X-ray scattering
野田幸男
KINKEN-WAKATE2012 Materials Science by Neutrons and X rays, 宮城, 日本 (2012.11.26)
- I-028 マルチフェロイック物質と回折実験 - 現状と将来 -
野田幸男
川村特定研究川村特定研究「フラストレーションが創る新しい物性」最終報告会, 大阪大学, 日本 (2012.1.6-8)
- I-029 マルチフェロイック RMn₂O₅ の誘電性の圧力変化の複数試料同時測定
福永守, 藤山聖, 木村宏之, 野田幸男
川村特定研究川村特定研究「フラストレーションが創る新しい物性」最終報告会, 大阪大学, 日本 (2012.1.6-8)

分光化学研究分野

- A-108 Time-Resolved and Pulse EPR Study of Triplet States of Alkylketones in beta-Cyclodextrin
O. A. Krumkacheva, M. Tanabe, S. Yamauchi, M. V. Fedin, S. R. A. Marque, E. G. Bagryanskaya
Appl. Magn. Reson., **42** 29–40 (2012)
- A-109 Complete assignment of spin sublevels in the lowest excited triplet state of corrole compounds by time-resolved EPR spectroscopy
S. Yamauchi, M. Tanabe, Y. Ohba, K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, T. Takui, I. Saltsman
Chem. Phys. Lett., **521** 64–68 (2012)
- A-110 W-Band Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance Study of Light-Induced Spin Dynamics in Copper-Nitroxide-Based Switchable Molecular Magnets
M. V. Fedin, E. G. Bagryanskaya, H. Matsuoka, S. Yamauchi, S. L. Veber, K. Y. Maryunina, E. V. Tretyakov, V. I. Ovcharenko, R. Z. Sagdeev
J. Am. Chem. Soc., **134** 16319–16326 (2012)
- A-111 Modulation of Visible Room Temperature Phosphorescence by Weak Magnetic Fields
T. Mani, M. Tanabe, S. Yamauchi, N. V. Tkachenko, S. A. Vinogradov
J. Phys. Chem. Lett., **3** 3115–3119 (2012)
- A-112 Time-Resolved Electron Paramagnetic Resonance and Phosphorescence Studies of the Lowest Excited Triplet States of Rh(III) Corrole Complexes
M. Tanabe, H. Matsuoka, Y. Ohba, S. Yamauchi, K. Sugisaki, K. Toyota, K. Sato, T. Takui, I. Goldberg, I. Saltsman, Z. Gross
J. Phys. Chem., **116** 9662–9673 (2012)

- A-113 A 9 GHz EPR Imager for Thin Materials: Application to Surface Detection
Kouichi Nakagawa, Yasunori Ohba, Boris Epel, Hitoshi Hirata
Journal of Oleo Science, **61**(8) 451–456 (2012)
- A-292 Improved Sensitivity by Isotopic Substitution in Distance Measurements Based on Double Quantum Coherence EPR
J. Abe, S. Ueki, T. Arata, S. Nakazawa, S. Yamauchi, y. Ohba
Appl. Magn.. Reson., **42**(2) 473–485 (2012)
- E-002 EPR of Free Radicals in Solids II
T. Takui, S. Nakazawa, H. Matsuoka, K. Furukawa, K. Sato, D. Shiomi
“Molecule-Based Exchange-Coupled High-Spin Clusters: Conventional, High-Field/High-Frequency and Pulse-Based Electron Spin Resonance of Molecule-Based Magnetically Coupled Systems”, p.71–162 (2012)

ナノ界面化学研究分野

- A-114 Evaluation of pH of Water between Solid Surfaces Using Surface Forces Apparatus Fluorescence Spectroscopy
Yuko Saito, Motohiro Kasuya, Kazue Kurihara
Chem. Lett., **41** 1282–1284 (2012)
- A-115 Two Types of Two-Component Gels Formed from Pseudoenantiomeric Ethynylhelicene Oligomers
K. Yamamoto, N. Oyamada, M. Mizutani, Z.J. An, N. Saito, M. Yamaguchi, M. Kasuya, K. Kurihara
Langmuir, **28**(32) 11948–11956 (2012)
- A-116 Structuring of Interfacial Water on Silica Surface in Cyclohexane Studied by Surface Forces Measurement and Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy
Masashi Mizukami, Atsushi Kobayashi, Kazue Kurihara
Langmuir, **28**(40) 14284–14290 (2012)
- A-117 Mechanism of Diffusion Slowdown in Confined Liquids
H. Matsubara, F. Pichierri, K. Kurihara
Phys. Rev. Lett., **109** 197801 (2012)
- D-016 表面力測定
梶原剛史, 粕谷素洋, 栗原和枝
ぶんせき, **7** 365–370 (2012)
- D-017 グリーントライボ・イノベーション・ネットワーク
栗原和枝, 土佐正弘, 森 誠之, 田邊匡生
トライボロジスト, **57**(12) 36–41 (2012)
- D-018 ネットワークの概要と低摩擦界面現象の評価・解明によるイノベーション
栗原和枝, 平山朋子, 中嶋 健, 田邊匡生
月刊トライボロジー, **26**(5) 52–54 (2012)
- F-004 先端バイオマテリアルハンドブック
栗原和枝
“表面力測定による生体分子の相互作用の研究”, エヌ・ティー・エス (2012)
- I-030 「日本の化学」は元気だ！ - 改善された環境でより一層の研鑽を-
栗原和枝
化学 (2012.3.17)
- I-031 雲母表面間に閉じ込められたスメクチック液晶薄膜の放射光 X 線回折による構造評価
中野真也, 水上雅史, 太田昇, 八木直人, 八田一郎, 栗原和枝
第 12 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 仙台 (2012.12.10)
- I-032 表面力測定によるホスホリレーション伝達系に關与するタンパク質間相互作用の直接測定
藤原瞳, 梅村太三, 藤田昌也, 栗原和枝
第 12 回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 仙台 (2012.12.10)
- I-033 学協会からの男女共同参画の取り組み
栗原和枝
平成 24 年度日本結晶学会年会 男女共同参画推進セミナー, 仙台 (2012.12.25-26)

表面物理プロセス研究分野

- A-118 Dielectric-Tuned Diamondlike Carbon Materials for an Ultrahigh-Speed Self-Aligned Graphene Channel Field Effect Transistor
S. Takabayashi, M. Yang, S. Ogawa, Y. Takakuwa, T. Suemitsu, T. Otsuji
Advances in Science and Technology, **77** 270–275 (2012)
- A-119 Carbonaceous field effect transistor with graphene and diamondlike carbon
S. Takabayashi, S. Ogawa, Y. Takakuwa, H.-C. Kang, R. Takahashi, H. Fukidome, M. Suemitsu, T. Suemitsu, T. Otsuji
Diamond and Related Materials, **22** 118–123 (2012)
- A-120 Fabrication of Graphene Directly on SiO₂ without Transfer Processes by Annealing Sputtered Amorphous Carbon
M. Sato, M. Inukai, E. Ikenaga, T.i Muro, S. Ogawa, Y. Takakuwa, H. Nakano, A. Kawabata, M. Nihei, N. Yokoyama
Japanese Journal of Applied Physics, **51**(4) 04DB01-1–04DB01-6 (2012)

- A-121 Electron Spectroscopic Determination of Electronic Structures of Phosphorus-Doped n-Type Heteroepitaxial Diamond (001) Surface and Junction
Shozo Kono, Takuya Nohara, Satoshi Abe, Hideyuki Kodama, Kazuhiro Suzuki, Satoshi Koizumi, Tadashi Abukawa, Atsuhito Sawabe
Japanese Journal of Applied Physics, **51** 090109 (2012)
- A-122 Vacuum Annealing Formation of Graphene on Diamond C(111) Surfaces Studied by Real-Time Photoelectron Spectroscopy
S. Ogawa, T. Yamada, S. Ishizuka, A. Yoshigoe, M. Hasegawa, Y. Teraoka, Y. Takakuwa
Japanese Journal of Applied Physics, **51**(11) 11PF02-1–11PF02-7 (2012)
- A-123 Surface morphology of a Cu substrate flattened by a 2'' photoemission-assisted ion beam source
Y. Ohtomo, S. Ogawa, Y. Takakuwa
Surface and Interface Analysis, **44**(6) 670–673 (2012)
- A-124 Synthesis of diamond-like carbon films on Si substrates by photoemission-assisted plasma-enhanced chemical vapor deposition
Meng Yang, Shuichi Ogawa, Susumu Takabayashi, Taiichi Otsuji, Yuji Takakuwa
Thin Solid Films, **523** 25–28 (2012)
- A-125 Strong Temperature Dependence of the Initial Oxide Growth on the Si(111)7 × 7 Surface
Jia Yi Tang, Kiwamu Nishimoto, Shuichi Ogawa, Yuji Takakuwa
e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, **10** 525–529 (2012)
- B-009 ラマン分光法および XPS による SiO₂/Si 基板上での多層グラフェン成長初期の研究
尾白佳大, 小川修一, 犬飼学, 佐藤元伸, 池永英司, 室隆桂之, 二瓶瑞久, 高桑雄二, 横山直樹
電子情報通信学会技術報告, **SDM2011-179** 19–24 (2012)
- C-004 Secondary Electrons Still Hold Crystal Information in the Form of a Negative Replica of Photoelectron Diffraction
T. Abukawa
JPSJ Online News and Comments [January 6, 2012], (2012)
- D-019 学会日より 応用物理関係連合講演会
赤坂大樹, 寺地徳之, 小川修一
New Diamond, **28**(2) 45–47 (2012)
- D-020 リアルタイム光電子分光によるグラフェン・オン・ダイヤモンド形成過程の観察
小川 修一, 山田 貴壽, 石塚 眞治, 渡辺 大輝, 吉越 章隆, 長谷川 雅孝, 寺岡 有殿, 高桑 雄二
表面科学, **33**(8) 449–454 (2012)
- F-005 グラフェンが拓く材料の新領域 -物性・作製法から実用化まで-
高桑雄二, 小川修一
“第 3 編グラフェンの作製法と評価 第 1 章グラフェン作製技術の現状と課題 第 3 節 CVD 法”, p.51–64, エヌ・ティー・エス (2012)
- G-019 Dielectric-tuned Diamondlike Carbon Materials for High-performance Self-aligned Graphene-channel Field Effect Transistors
S.Takabayashi, M. Yang, S. Ogawa, Y. Takakuwa, T. Suemitsu, T. Otsuji
MRS Proceedings, **1451** mrss12-1451-ee09-04-1–mrss12-1451-ee09-04-6, USA, San Fransisco (2012.4.9-13)

量子光エレクトロニクス研究分野

- A-036 Powder synthesis and ammonothermal crystal growth of GaN from metallic Ga in the presence of NH₄I
Q. Bao, H. Sawayama, T. Hashimoto, F. Sato, K. Hazu, Y. Kagamitani, T. Ishinabe, M. Saito, R. Kayano, D. Tomida, K. Qiao, S. F. Chichibu, C. Yokoyama, T. Ishiguro
CrystEngComm, **14**(10) 3351–3354 (2012)
- A-038 Improving the purity of GaN grown by the ammonothermal method with in-autoclave gas-phase acidic mineralizer synthesis
D. Tomida, S. F. Chichibu, Y. Kagamitani, Q. Bao, K. Hazu, R. Simura, K. Sugiyama, C. Yokoyama, T. Ishiguro, T. Fukuda
Journal of Crystal Growth, **348**(1) 80–84 (2012)
- A-039 Enhanced growth rate for ammonothermal gallium nitride crystal growth using ammonium iodide mineralizer
D. Tomida, Y. Kagamitani, Q. Bao, K. Hazu, H. Sawayama, S. F. Chichibu, C. Yokoyama, T. Fukuda, T. Ishiguro
Journal of Crystal Growth, **353**(1) 59–62 (2012)
- A-126 Lateral transport properties of Nb-doped rutile- and anatase-TiO₂ films epitaxially grown on c-plane GaN
K. Hazu, T. Ohtomo, T. Nakayama, A. Tanaka, S. F. Chichibu
Applied Physics Letters, **101**(7) 072107-1–4 (2012)
- A-127 Local lifetime and luminescence efficiency for the near-band-edge emission of freestanding GaN substrates determined using spatio-time-resolved cathodoluminescence
Y. Ishikawa, M. Tashiro, K. Hazu, K. Furusawa, H. Namita, S. Nagao, K. Fujito, S. F. Chichibu
Applied Physics Letters, **101**(21) 212106-1–4 (2012)
- A-128 Defect characterization in Mg-doped GaN studied using a monoenergetic positron beam
A. Uedono, S. Ishibashi, K. Tenjinbayashi, T. Tsutsui, K. Nakahara, D. Takamizu, S. F. Chichibu
Journal of Applied Physics, **111**(1) 014508-1–6 (2012)
- A-129 Valence-band-ordering of a strain-free bulk ZnO single crystal identified by four-wave-mixing spectroscopy tech-

nique

K.Hazu, S.F.Chichibu, S.Adachi, T.Sota

Journal of Applied Physics, **111**(9) 093522-1-6 (2012)

- A-130 Time-resolved photoluminescence, positron annihilation, and $\text{Al}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}/\text{GaN}$ heterostructure growth studies on low defect density polar and nonpolar freestanding GaN substrates grown by hydride vapor phase epitaxy
S.F.Chichibu, K.Hazu, Y.Ishikawa, M.Tashiro, H.Namita, S.Nagao, K.Fujito, A.Uedono
Journal of Applied Physics, **111**(10) 103518-1-11 (2012)
- A-131 Structural, elastic, and polarization parameters and band structures of wurtzite ZnO and MgO
S.-H.Jang, S.F.Chichibu
Journal of Applied Physics, **112**(7) 073503-1-6 (2012)
- A-132 Signatures of Gamma_1 - Gamma_5 mixed-mode polaritons in polarized reflectance spectra of ZnO
A. Takagi, A. Nakamura, A. Yoshikaie, S. Yoshioka, S. Adachi, S. F. Chichibu, T.Sota
Journal of Physics: Condensed Matter, **24**(41) 415801-1-8 (2012)
- A-133 Exciton binding energies in chalcopyrite semiconductors
B. Gil, D. Felbacq, S. F. Chichibu
Physical Review B, **85**(7) 075205-1-5 (2012)
- A-134 Femtosecond-laser-driven photoelectron-gun for time-resolved cathodoluminescence measurement of GaN
T. Onuma, Y. Kagamitani, K. Hazu, T. Ishiguro, T. Fukuda, S. F. Chichibu
Review of Scientific Instruments, **83**(4) 043905-1-7 (2012)
- A-135 Advantages and remaining issues of state-of-the-art m-plane freestanding GaN substrates grown by halide vapor phase epitaxy for m-plane InGaN epitaxial growth
S. F. Chichibu, M. Kagaya, P. Corfdir, J. D. Ganiere, B. Deveaud-Pledran, N. Grandjean, S. Kubo, K. Fujito
Semiconductor Science and Technology, **27** 024008-1-7 (2012)
- A-136 First-principles study of spontaneous polarization and band gap bowing in $\text{Sc}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ alloys lattice-matched to GaN
Kazuhiro Shimada, Masahiro Takouda, Yuuki Hashiguchi, Shigefusa F Chichibu, Masahiro Hata, Hiroyuki Sazawa, Tomoyuki Takada, Takayuki Sota
Semiconductor Science and Technology, **27**(105014) 1-5 (2012)
- B-010 Photoluminescence Study of Defect Levels in CuInS_2 Thin Films Grown by Sulfurization Using Ditertiarybutyl-sulfide
X. H. Liu, C. Fujiwara, X. M. Dou, S. F. Chichibu, M. Sugiyama
Japanese Journal of Applied Physics, **51**(3) 031202-1-4 (2012)
- B-011 酸性銨化剤の気相合成によるアモノサーマル法成長 GaN 単結晶の高純度化
秩父重英
応用物理, **81**(6) 502-505 (2012)

(サステナブル理工学研究センター)

エネルギーデバイス化学研究分野

- A-137 Nanographene production from platelet carbon nanofiber by supercritical fluid exfoliation
Takaaki Tomai, Yuji Kawaguchi, Itaru Honma
Applied Physics Letters, **100** 233110 (2012)
- F-006 グラフェンの機能と応用展望 II
筈居高明, 三谷諭, 本間格
“第 24 章 グラフェンの量産化技術と蓄電デバイスへの応用”, シーエムシー出版 (2012)

固体イオニクス・デバイス研究分野

- A-138 Electrochemical Oxygen Reduction on $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ Film Electrode
Riyan A. Budiman, Shin-ichi Hashimoto, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada
ECS Transactions, **45**(1) 287-293 (2012)
- A-139 Compositional and Mechanical Stabilities of a $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ Cathode under SOFC Operation
Tatsuya Kawada, Mi Young Oh, Hidetaka Watanabe, Yuta Kimura, Yoshinobu Fujimaki, Tomohisa Masumitsu, Satoshi Watanabe, Shin-ichi Hashimoto, Koji Amezawa
ECS Transactions, **45**(1) 307-312 (2012)
- A-140 In situ analysis on the electrical conductivity degradation of NiO doped yttria stabilized zirconia electrolyte by micro-Raman spectroscopy
Haruo Kishimoto, Keiji Yashiro, Taro Shimonosono, Manuel E. Brito, Katsuhiko Yamaji, Teruhisa Horita, Harumi Yokokawa, Junichiro Mizusaki
Electrochimica Acta, **82**(1) 263-267 (2012)
- A-141 Local structural arrangements around oxygen and hydrogen-related defects in proton conducting LaP_3O_9 investigated by first principles calculations
Koji Amezawa, Hayato Takahashi, Akihide Kuwabara, Atsushi Unemoto, Tatsuya Kawada
INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, **37** 7995-8003 (2012)
- A-142 Electrical conductivities of strontium-doped rare earth ultraphosphates and oxyphosphates

Atsushi Unemoto, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada

JOURNAL OF ELECTROCERAMICS, **29** 29–36 (2012)

- A-143 Influences of Temperature and Oxygen Partial Pressure on Mechanical Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

Yuta Kimura, Takuto Kushi, Shin-ichi Hashimoto, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada

JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, **95**(8) 2608–2613 (2012)

- A-144 Stability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ as SOFC Cathode

Mi-Young Oh, Atsushi Unemoto, Koji Amezawa, Tatsuya Kawada

JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, **159**(10) F659–F664 (2012)

- D-021 固体酸化物形燃料電池材料のヘテロ界面導入による高性能化

八代圭司

表面, **50**(1) 4–5 (2012)

- G-020 Effects of a Phase Transition and Oxygen Nonstoichiometry on Elastic Modulus of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$

Yuta Kimura, Takuto kushi, Tatsuya Kawada, Shin-ichi Hashimoto, Koji Amezawa, Keiji Yashiro, Junichiro Mizusaki

Proceedings of the 13th Asian Conference on Solid State Ionics, Japan, Sendai (2012.7.17-20)

- G-021 Chemical stability of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ under different oxygen partial pressure

Fang Wang, Keiji Yashiro, Koji Amezawa, Junichiro Mizusaki

Proceedings of the 13th Asian Conference on Solid State Ionics, Japan, Sendai (2012.7.17-20)

固体イオン物理研究分野

- A-145 Photo-excitation energy transfer between a titanium(IV)-porphyrin complex and oxygen molecule

Takatoshi Matsumoto, Kiyoko Takamura

Analytical Methods, **4** 4298–4294 (2012)

- A-146 Effect of propylene carbonate and dimethylformamide on ionic conductivity of P(ECH-EO) based polymer electrolyte

H. Nithya, S. Selvasekarapandian, P. Christopher Selvin, D. Arun Kumar, Junichi Kawamura

Electrochimica Acta, **66** 110–120 (2012)

- A-147 Crystalline phase content and ionic conductivity correlation in LATP glass–ceramic

Swati Soman, Yoshiki Iwai, Junichi Kawamura, Ajit Kulkarni

Journal of Solid State Electrochemistry, **16**(5) 1761–1766 (2012)

- A-148 Laser Raman and conductivity studies of plasticized polymer electrolyte P(ECH-EO):propylenecarbonate: - butyrolactone:LiClO4

H. Nithya, S. Selvasekarapandian, P. Christopher Selvin, D. Arun Kumar, M. Hema, Junichi Kawamura

Journal of Solid State Electrochemistry, **16**(5) 1791–1797 (2012)

- A-149 Water uptake and conduction property of nano-grained yttria-doped zirconia fabricated by ultra-high pressure compaction at room temperature

Shogo Miyoshi, Yasuaki Akao, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, Yukiko Oyama, Takehiko Yagi, Shu Yamaguchi

Solid State Ionics, **207** 21–28 (2012)

- F-007 全固体リチウムイオン二次電池の開発と製造技術

監修 金村聖志 (第6章 第3節 桑田直明)

“第6章 全固体リチウムイオン電池の製造技術 第3節 PLD法を用いた正極材料・固体電解質の薄膜化”, サイエンス & テクノロジー (2012)

- G-022 detection of degradation in LiCoO_2 thin films by In situ micro raman microscopy

Naoaki Kuwata, Kazuki Ise, Yasutaka Matsuda, Junichi Kawamura, Takao Tsurui, Osamu Kamishima

Proceedings of the 13th Asian Conference on Solid State Ionics, Ionics for Sustainable World, 138–143, World Scientific, 仙台 (2012.7.17-20)

- G-023 Milling effects on local structure and electrical conduction in aluminum doped lithium manganese oxides

Koichi Nakamura, Kosuke Shimokita, Yoichi Sakamoto, Yoshitaka Michihiro, Toshihiro Moriga, Naoaki Kuwata, Yoshiki Iwai, Junichi Kawamura

Proceedings of the 13th Asian Conference on Solid State Ionics, Ionics for Sustainable World, 289–298, World Scientific, 仙台 (2012.7.17-20)

- G-024 Synthesis and vitrification of nasicon type lithium borophosphate glasses

H. Nithya, Junichi Kawamura, Yoshiki Iwai, Reiji Takekawa, Naoaki Kuwata, Yasutaka Matsuda

Proceedings of the 13th Asian Conference on Solid State Ionics, Ionics for Sustainable World, 469–478, World Scientific, 仙台 (2012.7.17-20)

- G-025 Vibrational study on fast proton conduction of single crystal $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

O. Kamishima, S. Kamei, Y. Matsuo, N. Kuwata, J. Kawamura

Proceedings of the 13th Asian Conference on Solid State Ionics, Ionics for Sustainable World, 723–729, World Scientific, 仙台 (2012.7.17-20)

- I-034 東北再生 あすへの針路 第9部 = 提言・地域に密着した再生可能エネルギー戦略 (7完) 夢の蓄電池 / 複数電力利用、高性能化が鍵 < MRI で撮影 >

河村 純一

河北新報 (2012年11月21日) (2012.11.21)

- I-035 固体 NMR を用いたリチウムイオン電池正極材料 LiCoO_2 のイオン拡散と局所構造解析

桑田 直明, 石川 浩紀, 岩井 良樹, 河村 純一, 中村 浩一

第12回 東北大学多元物質科学研究所 研究発表会, 東北大学片平さくらホール, 仙台 (2012.12.10)

- I-036 アコースティック・エミッション法によるリチウムイオン電池材料の劣化検出

福島 岳大, 加藤 周太郎, 桑田 直明, 河村 純一, 佐藤 一永, 水崎 純一郎

第12回 東北大学多元物質科学研究所 研究発表会, 東北大学片平さくらホール, 仙台 (2012.12.10)

- I-037 Defect Structure Analysis of LiCoO₂ Positive Electrode Material for Li-Ion Batteries 7Li Mas NMR

Hiroki Ishikawa, Yoshiki Iwai, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura

第3回サステナブル理工学研究センターシンポジウム, 東北大学片平さくらホール, 仙台 (2012.12.17)

- I-038 A functional NMR imaging for lithium ion battery

Yoshiki Iwai, Daiki Ohno, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura

第3回サステナブル理工学研究センターシンポジウム, 東北大学片平さくらホール, 仙台 (2012.12.17)

- I-039 Separation of Electronic and Ionic Conductivity in LiCoO₂ Cathode by AC Impedance Analysis

Erika Oki, Daichi Fujimoto, Yasutaka Matsuda, Naoaki Kuwata, Junichi Kawamura, Tetsuro Kobayashi, Takahiko Asaoka

第3回サステナブル理工学研究センターシンポジウム, 東北大学片平さくらホール, 仙台 (2012.12.17)

- I-040 In Situ Raman Spectroscopy of All-Solid-State Thin Film Batteries

N. Kuwata, T. Okawa, Y. Matsuda, J. Kawamura, O. Kamishima

第3回サステナブル理工学研究センターシンポジウム, 東北大学片平さくらホール, 仙台 (2012.12.17)

- I-041 Graphene nanosheets as cathode for Lithium/air batteries

J. Malathi, J. Kawamura, S R S. Prabaharan, N. Kuwata, Y. Iwai, M. Sathish, I. Honma

第3回サステナブル理工学研究センターシンポジウム, 東北大学片平さくらホール, 仙台 (2012.12.17)

- I-042 リチウム電池の in situ 診断法 -リチウム電池のお医者さん-

河村 純一

東北大学イノベーションフェア 2012, 東京 (2012.3.15)

環境適合素材プロセス研究分野

- A-150 Gas-solid flow simulation of fines clogging a packed bed using DEM-CFD

S.Natsui, S.Ueda, H.Nogami, J.Kano, R.Inoue, T.Ariyama

Chemical Engineering Science, **71**(March) 274-282 (2012)

- A-151 DEM-CFD Model Considering Softening Behavior of Ore Particles in Cohesive Zone and Gas Flow Analysis at Low Coke Rate in Blast Furnace

H.Kurosawa, S.Matsushashi, S. Natsui, T.Kon, S. Ueda, R. Inoue, T.Ariyama

ISIJ International, **52**(7) 1010 (2012)

- A-152 Experimental Study and Atomic Level Description of Adsorption Process of CO₂ on Doped Alkaline Earth Oxides

K. Sasaki, K. Wakuta, N. Tokuda, R. V. Belosludov, S. Ueda, R. Inoue, Y. Kawazoe, T. Ariyama

ISIJ International, **52**(7) 1233-1240 (2012)

- A-153 Numerical Simulation of Dripping Behavior of Droplet in Packed Bed Using Particle Method

T.Kon, S.Natsui, S.Ueda, R.Inoue, T.Ariyama

ISIJ International, **52**(9) 1565-1573 (2012)

- A-154 Evaluation of Coke Mixed Charging Based on Packed Bed Structure and Gas Permeability Analyses in Blast Furnace by DEM-CFD Model

S.Matsushashi, H.Kurosawa, S.Natsui, T.Kon, S.Ueda, R.Inoue, T.Ariyama

ISIJ International, **52**(11) 1990-1999 (2012)

- A-155 Wettability Model Considering Three-Phase Interfacial Energetics in Particle Method

S.Natsui, R.Soda, T.Kon, S.Ueda, J.Kano, R.Inoue, T.Ariyama

Material Transactions, **53**(4) 662 (2012)

- B-012 製鋼スラグによる閉鎖性海域における硫化物イオンの低減

林明夫, 渡辺哲也, 金子諒子, 鷹野明, 高橋克典, 宮田康夫, 松尾章子, 山本民次, 井上亮, 有山達郎

鉄と鋼, **98**(5) 207-214 (2012)

- B-013 粒子配置を考慮した充填層の熱物質移動解析

夏井俊悟, 昆竜矢, 植田滋, 加納純也, 井上亮, 有山達郎, 桒上洋

鉄と鋼, **98**(7) 341-350 (2012)

- B-014 冷間モデルと離散要素法を用いた縦型乾留炉内粒子の降下挙動解析

昆竜矢, 小島克利, 夏井俊悟, 植田滋, 井上亮, 有山達郎

鉄と鋼, **98**(9) 459-468 (2012)

- B-015 製鋼スラグによる海水中の硫化物イオンの低減機構

林明夫, 浅岡聡, 渡辺哲哉, 金子諒子, 高橋克則, 宮田康人, Kyunghoi Kim, 山本民次, 井上亮, 有山達郎

鉄と鋼, **98**(11) 618-625 (2012)

- D-022 製鋼スラグの海域利用

井上 亮, 林 明夫, 有山達郎

金属, **82**(11) 1005-1010 (2012)

- D-023 低炭素製鉄の可能性と限界評価

有山達郎

金属, **82(11)** 942–949 (2012)

- I-043 製鋼スラグによる閉鎖性海域における硫化物イオンの低減
 有山達郎, 井上亮, 林明夫, 高橋克則, 宮田康人, 渡辺哲哉, 金子諒子, 鷹野明, 松尾章子, 山本民次
 日本学術振興会製鋼第19委員会反応プロセス研究会資料, (**19委-12597**) 1–18, 日本学術振興会, 東京, 日本 (2012.1.24)

高度資源利用プロセス研究分野

- A-156 Recent Development in the Investigation on Thermal Conductivity of Silicate Melts
 Hiroki Hasegawa, Hiromichi Ohta, Hiroyuki Shibata, Yoshio Waseda
 High Temperature Materials and Processes, **31(4-5)** 491–499 (2012)
- A-157 Thermal Conductivity Measurements of Some Synthetic Al₂O₃-CaO-SiO₂ Slags by Means of a Front-Heating and Front-Detection Laser-Flash Method
 Hiroki Hasegawa, Yasuhiro Hoshino, Takeshi Kasamoto, Yuuki Akaida, Takaya Kowatari, Yasuhiro Shiroki, Hiroyuki Shibata, Hiromichi Ohta, Yoshio Waseda
 Metallurgical and Materials Transactions B, **43(6)** 1405–1412 (2012)
- A-158 Thermal Conductivity of Molten Silicate of Al₂O₃-CaO-Na₂O-SiO₂ Measured by Means of a Front Heating-Front Detection Laser Flash Method
 Hiroki Hasegawa, Takaya Kowatari, Yasuhiro Shiroki, Hiroyuki Shibata, Hiromichi Ohta, Yoshio Waseda
 Metallurgical and Materials Transactions B, **43(6)** 1413–1419 (2012)

金属資源循環システム研究分野

- A-159 Preparation of Sorbents Containing Ettringite Phase from Concrete Sludge and Their Performance in Removing Borate and Fluoride Ions from Waste Water
 Yusuke Tsunashima, Atsushi Iizuka, Junichiro Akimoto, Teruhisa Hongo, Akihiro Yamasaki
 Chemical Engineering Journal, **200-202** 338–343 (2012)
- A-160 Preparation of a Solid Adsorbent Derived from Concrete Sludge and its Boron Removal Performance
 Takeshi Sasaki, Yuka Sakai, Teruhisa Hongo, Atsushi Iizuka, Akihiro Yamasaki
 Industrial and Engineering Chemistry Research, **51(16)** 5813–5817 (2012)
- A-161 Bench-Scale Operation of Concrete Sludge Recycling Plant Utilizing Carbon Dioxide
 Atsushi Iizuka, Yuka Sakai, Akihiro Yamasaki, Masato Honma, Yasuyuki Hayakawa, Yukio Yanagisawa
 Industrial and Engineering Chemistry Research, **51(17)** 6099–6104 (2012)
- A-162 Reaction of Tricalcium Aluminate with Hydrogen Chloride under Simulated Bag Filter Conditions
 Kouki Kasuya, Naomi Onodera, Atsushi Iizuka, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura
 Industrial and Engineering Chemistry Research, **51(19)** 6987–6990 (2012)
- A-163 Phosphorus Adsorbent Derived from Concrete Sludge (PAdeCS) and its Phosphorus Recovery Performance
 Atsushi Iizuka, Takeshi Sasaki, Teruhisa Hongo, Masato Honma, Yasuyuki Hayakawa, Akihiro Yamasaki, Yukio Yanagisawa
 Industrial and Engineering Chemistry Research, **51(34)** 11266–11273 (2012)
- A-164 Effect of Mass Fraction of Dolomite on the Foaming Behavior of AISiCu Alloy Foam by Powder Metallurgy Route
 Takuya Koizumi, Kota Kido, Kazuhiko Kita, Koichi Mikado, Svyatoslav Gmyloskurenko, Takashi Nakamura
 Metallurgical and Materials Transactions, **43** 4377–4382 (2012)
- A-165 Method of Preventing Shrinkage of Aluminium Foam Using Carbonates
 Takuya Koizumi, Kota Kido, Kazuhiko Kita, Koichi Mikado, Svyatoslav Gnyloskrenko, Takashi Nakamura
 Metals, 1–9 (2012)
- A-166 Elution Tests of Scorodite Synthesized by Oxidation of Ferrous Ions
 Etsuro Shibata, Naomi Onodera, Tetsuo Fujita, Takashi Nakamura
 Resources Processing, **59(1)** 42–48 (2012)
- A-167 Carbon Dioxide Recovery from Carbonate Solutions Using Bipolar Membrane Electrodialysis
 Atsushi Iizuka, Kana Hashimoto, Hiroki Nagasawa, Kazukiyo Kumagai, Yukio Yanagisawa, Akihiro Yamasaki
 Separation and Purification Technology, **101** 49–59 (2012)
- A-168 TG and TG-MS methods for studies of the reaction between metal oxide and brominated flame retardant in various atmospheres
 Sylwia Oleszek, Mariusz Grabda, Etsuro Shibata, Takashi Nakamura
 Thermochimica Acta, **527(10)** 13–21 (2012)
- B-016 使用済み電気・電子機器の破碎・選別試験と資源性評価
 狩野 真吾, 白鳥 寿一, 中村 崇
 Journal of MMIJ, **128(3)** 140–149 (2012)
- B-017 超音波照射下のマイクロバブルの高速挙動を利用した洗浄法に関する基礎的研究
 大野隆之, 飯塚淳, 柴田悦郎, 中村崇
 化学工学論文集, **38(1)** 61–67 (2012)
- B-018 コンクリートスラッジを利用した二酸化炭素排出量削減プロセス構築のためのカルシウム抽出速度測定
 飯塚 淳, 山崎 章弘, 本間 雅人, 早川 康之, 柳沢 幸雄
 化学工学論文集, **38(2)** 129–134 (2012)
- B-019 分子ふるい効果を備えたテトラヒドロフランハイドレート膜の作成

- 白土 新太郎, 飯塚 淳, 山崎 章弘, 柳沢 幸雄
化学工学論文集, **38(5)** 324–328 (2012)
- B-020 廃コンクリートからの高強度ジオポリマー硬化体の作製
本郷 照久, 五十嵐 寛, 飯塚 淳, 山崎 章弘
環境資源工学, **59(3)** 137–140 (2012)
- D-024 ブラウン管用ガラスのカレットリサイクルの現状と課題
中村 崇
CERAMICS JAPAN, **47** 86–89 (2012)
- D-025 欧州 E-Scrap 事情視察報告
白鳥寿一, 須藤孝一, 大和田秀二, 所 千晴, 柴田悦郎, 中村 崇
Journal of MMIJ, **128(8-9)** 531–536 (2012)
- D-026 塩基性鉱物・廃棄物を利用した二酸化炭素固定化技術
飯塚 淳
Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, **19** 317–321 (2012)
- D-027 コンクリートスラッジを利用した二酸化炭素の再利用技術
飯塚 淳, 本間 雅人, 早川 康之, 山崎 章弘, 柳沢 幸雄
ケミカルエンジニアリング, **57(3)** 226–230 (2012)
- D-028 電気透析法を用いた新規な二酸化炭素固定化プロセスの開発
山崎 章弘, 長澤 寛規, 阿部 祥信, 飯塚 淳, 柳沢 幸雄
ケミカルエンジニアリング, **57(3)** 231–236 (2012)
- D-029 環境化学工学・大気環境
飯塚 淳
化学工学 (特集化学工学年鑑 2012), **76(10)** 632–632 (2012)
- D-030 資源循環型社会構築に向けた取組の現状
中村 崇
機械の研究, **64(8)** 645–652 (2012)
- D-031 電子機器のリサイクルシステムと技術
中村 崇
月刊ディスプレイ, **18(5)** 60–66 (2012)
- D-032 環境問題を考慮した我が国の金属資源の安定供給戦略
中村 崇
日本 LCA 学会誌, **8(2)** 120–127 (2012)
- F-008 レアメタルの最新動向
中村 崇
“第8章 インジウム”, p.156–162, (2012)
- G-026 FATE OF COPPER AND SILVER DURING THERMAL TREATMENT OF E-WASTE
M. GRABDA, S. OLESZEK, E. SHIBATA, T. NAKAMURA
Porc. 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, 129–134, Portugal, Porto (2012.9.10-13)
- G-027 Impurity effects on the synthesis of crystalline scorodite
E. Shibata, N. Onodera, T. Nakamura, M. Abumiya
Proc. 51st annual conference of metallurgists (COM2012), 241–252, Canada, Naigara falls (2012.9.30-10.3)
- I-044 Introduction to Smelting and Recycling
Etsuro Shibata
国際資源大学校 「平成 23 年度 国別研修 コソボ 環境に配慮した鉱山開発・資源管理コース」, 小坂 (2012.1.17)
- I-045 Outline of Smelting Technology
Etsuro Shibata
平成 24 年度国別研修アンゴラ国地質院能力強化研修 JICA (2012.11.27)
- I-046 乾式・湿式製錬速度論
柴田悦郎
平成 24 年度資源・素材夏季集中合宿講座 資源・素材学会 (2012.8.22)
- I-047 製錬 (乾式と湿式)
柴田悦郎
平成 24 年度資源開発研修 国際資源大学校 (2012.8.3)
- I-048 貴金属・レアメタルの精・製錬と機能性材料プロセス
柴田悦郎
平成 24 年度製錬・リサイクル研修共通基礎コース 国際資源大学校 (2012.5.25)

(先端計測開発センター)

軟 X 線顕微計測研究分野

- A-169 At-Wavelength Extreme Ultraviolet Lithography Mask Observation Using a High-Magnification Objective with Three Multilayer Mirrors

Mitsunori Toyoda, Kenjiro Yamasoe, Tadashi Hatano, Mihiro Yanagihara, Akifumi Tokimasa, Tetsuo Harada, Takeo Watanabe, Hiroo Kinoshita
Appl. Phys. Express, **5** 112501 (2012)

- D-033 軟 X 線による超解像度光学顕微鏡の開発
江島丈雄
光アライアンス, **23**(4) (2012)

- H-007 Investigation of fixed-sample preparation method for imaging of bio-cells
T. Ejima, Y. Neichi, M. Yanagihara
Photon Factory Activity Report, Part B “Users’ Report”, **29** 399–399 (2012)

- H-008 Speed programmed shuttering system for laterally graded multilayer fabrication
Tadashi Hatano, Hiroo Umetsu, Shogo Kubota, Yasunobu Adachi, Tetsuo Harada, Masaki Yamamoto
Photon Factory Activity Report 2011 Part B, **29** 408-1–408-2 (2012)

- H-009 Energy Calibration in the Carbon Window Region at BL-11D
Tadashi Hatano
Photon Factory Activity Report 2011 Part B, **29** 423–423 (2012)

- H-010 Development of SX contact microscope for in-situ observation of bio-cells
T. Ejima, Y. Neichi, M. Yanagihara
Photon Factory Activity Report, B, **29** 415–415 (2012)

電子回折・分光計測研究分野

- A-041 Analysis of the Dislocation and Polarity in an AlN Layer Grown Using Ga-Al Flux
Masayoshi Adachi, Mari Takasugi, Daisuke Morikawa, Kenji Tsuda, Akikazu Tanaka, Hiroyuki Fukuyama
Applied Physics Express, **5** 101001-1–101001-3 (2012)
- A-170 Laminar and blazed types holographic gratings for a versatile soft x-ray spectrograph attached to an electron microscope and their evaluation in the 50-200 eV range
T. Imazono, M. Koike, M. Koeda, T. Nagano, H. Sasai, Y. Oue, Z. Yonezawa, S. Kuramoto, M. Terauchi, H. Takahashi, N. Handa, T. Murano, K. Sano
Applied Optics, **51** 2351–2360 (2012)
- A-171 High energy-resolution electron energy-loss spectroscopy analysis of dielectric property and electronic structure of hexagonal diamond
Yohei Sato, Masami Terauchi, Wataru Inami, Akira Yoshiasa
Diamond and Related Materials, **25** 40–44 (2012)
- A-172 High energy-resolution electron energy-loss spectroscopy study on the near-infrared scattering mechanism of Cs_{0.33}WO₃ crystal and nanoparticles
Yohei Sato, Masami Terauchi, Kenji Adachi
Journal of Applied Physics, **112** 074308 (2012)
- A-173 Ultrasoft-X-ray emission spectroscopy by using a newly designed WDS spectrometer attached to a transmission electron microscope
Masami Terauchi, Hideyuki Takahashi, Nobuo Handa, Takanori Murano, Masato Koike, Tetsuya Kawachi, Takashi Imazono, Masaru Koeda, Tetsuya Nagano, Hiroyuki Sasai, Yuki Oue, Zeno Yonezawa, Satoshi Kuramoto
Journal of Electron Microscopy, **61** 1–8 (2012)
- A-174 Charge and Orbital Order Patterns in an A-Site Ordered Perovskite-Type Manganite SmBaMn₂O₆ Determined by Convergent-Beam Electron Diffraction
Daisuke MORIKAWA, Kenji TSUDA, Youichi MAEDA, Shigeki YAMADA, Taka-hisa ARIMA
Journal of the Physical Society of Japan **81**, 093602-1-4 (2012), (2012)
- A-175 Nanoscale local structures of rhombohedral symmetry in the orthorhombic and tetragonal phases of BaTiO₃ studied by convergent-beam electron diffraction
Kenji Tsuda, Rikiya Sano, Michiyoshi Tanaka
Physical Review B, **86** 214106-1–5 (2012)
- A-176 Experimental charge density of hematite in its magnetic low temperature and high temperature phases
R. Theissmann, F. Fuess, K. Tsuda
Ultramicroscopy, **120** 1–9 (2012)
- C-005 A New WDS Spectrometer for Valence Electron Spectroscopy Based on Electron Microscopy
Masami Terauchi, Hideyuki Takahashi, Nobuo Handa, Takanori Murano, Masato Koike, Tetsuya Kawachi, Takashi Imazono, Masaru Koeda, Tetsuya Nagano, Hiroyuki Sasai, Yuki Oue, Zeno Yonezawa, Satoshi Kuramoto
JEOL News, (**47**) 23–28 (2012)
- D-034 新 WDS 装置を用いた軟 X 線発光分光による価電子状態分析
寺内正己, 高橋秀之, 飯田信雄, 村野孝訓, 小池雅人, 河内哲哉, 今園孝志, 小枝 勝, 長野哲也, 笹井浩行, 大上裕紀, 米澤善央, 倉本智史
日本電子ニュース, (**44**) 11–16 (2012)
- D-035 新しい波長分散型軟 X 線発光分光器を搭載した電子プローブマイクロアナライザによる元素分析および元素の状態分析
高橋秀之, 飯田信雄, 村野孝訓, 寺内正己, 小池雅人, 河内哲哉, 今園孝志, 小枝 勝, 長野哲也, 笹井浩行, 大上裕紀, 米澤善央, 倉本智史
日本電子ニュース, (**44**) 50–54 (2012)

D-036 収束電子回折法による構造相転移の研究

津田健治
熱測定, (2012)

G-028 Development of a soft x-ray diffractometer for a wideband multilayer grating with a novel layer structure in the 2-4 keV range

T. Imazono, M. Koike, T. Kawachi, N. Hasegawa, M. Koeda, T. Nagano, H. Sasai, Y. Oue, Z. Yonezawa, S. Kuramoto, M. Terauchi, H. Takahashi, N. Handa, T. Murano
AIP Conference Proceedings, **(1465)** 33–37 (2012.6)

電子線干渉計測研究分野

A-177 Electron Holography Studies on Narrow Magnetic Domain Walls Observed in a Heusler Alloy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Al}_{12.5}\text{Ga}_{12.5}$
Hyun Soon Park, Yasukazu Murakami, Keiichi Yanagisawa, Tsuyoshi Matsuda, Ryosuke Kainuma, Daisuke Shindo, Akira Tonomura
Adv. Funct. Mater., **22(16)** 3434–3437 (2012)

A-178 Split-illumination electron holography

Toshiaki Tanigaki, Yoshikatsu Inada, Shinji Aizawa, Takahiro Suzuki, Hyun Soon Park, Tsuyoshi Matsuda, Akira Taniyama, Daisuke Shindo, Akira Tonomura
Appl. Phys. Lett., **101(4)** 043101(1)–043101(4) (2012)

A-179 TEM Study of Local Conduction Mechanisms in Model Specimens of Ag-Based Conductive Adhesive

Keita Kurosu, Naoyuki Kawamoto, Yasukazu Murakami, Daisuke Shindo
IEEE Trans. Compon. Pack. Manuf. Technol., **2(2)** 294–299 (2012)

A-180 TEM Studies of Domain Formation Mechanisms in MnV_2O_4

Y. Murakami, Y. Nii, T. Arima, D. Shindo, K. Yanagisawa, A. Tonomura
J. Alloys and Compounds, DOI:10.1016/j.jallcom.2012.02.031 (2012)

A-181 Imaging of magnetic flux distribution in vicinity of insulating particles in high-T_c superconductor by electron holography

Zentaro Akase, Hiroto Kasai, Shuichi Mamishin, Daisuke Shindo Mitsuru Morita, Akira Tonomura
J. Appl. Phys., **111(3)** 033912-1–033912-5 (2012)

A-182 Magnetization distribution of magnetic vortex of amorphous FeSiB investigated by electron holography and computer simulation

Weixing Xia, Shinji Aizawa, Toshiaki Tanigaki, Takahiro Suzuki, Yoshihito Yoshizawa, Daisuke Shindo, Akira Tonomura
J. Electron Microsc., **61(2)** 71–76 (2012)

A-183 Computer simulation of electric field variations due to movements of electric charges

Masao Inoue, Satoshi Suzuki, Zentaro Akase, Daisuke Shindo
J. Electron Microsc., **61(4)** 217–222 (2012)

A-184 Electron holography study of magnetization behavior in the writer pole of a perpendicular magnetic recording head by a 1 MV transmission electron microscope

Kei Hirata, Yoichi Ishida, Tetsuya Akashi, Daisuke Shindo, Akira Tonomura
J. Electron Microsc., **61(5)** 305–308 (2012)

A-185 Correlation between Switching Field and Microstructure of Individual Co/Pt Dots

Nobuaki Kikuchi Yusuke Murayama, Yasukazu Murakami, Satoshi Okamoto, Daisuke Shindo, Osamu Kitakami
Jpn. J. Appl. Phys., **51(10)** 103002(1)–103002(4) (2012)

A-186 Charging and Discharging Phenomena in Organic Photoconductors Observed using Electron Holography

K. Takahashi, Y. Murakami, D. Shindo
Key Engineering Materials, **508** 315–322 (2012)

A-187 Observation of Electric Potential Distribution in Model Capacitor Sample Using Electron Holography

Ryuichi Kuramae, Hiroyuki Ono, Yoshinori Fujikawa, Yasukazu Murakami, Daisuke Shindo
Mater. Trans., **53(4)** 696–699 (2012)

A-188 Lorentz Microscopy of Magnetic Domain-Wall Pinning on Artificially Introduced Holes in Electrical Steel Sheets

Yoshikatsu Inada, Zentaro Akase, Daisuke Shindo, Akira Taniyama
Mater. Trans., **53(7)** 1330–1333 (2012)

A-189 Observations of charge-ordered and magnetic domains in LuFe_2O_4 using transmission electron microscopy

T. Maruyama, Y. Murakami, D. Shindo, N. Abe, T. Arima
Phys. Rev. B, **86(5)** 054202(1)–054202(6) (2012)

A-190 Nanoscale Magnetic Characterization of Tunneling Magnetoresistance Spin Valve Head by Electron Holography

Hyun Soon Park, Kei Hirata, Keiichi Yanagisawa, Yoichi Ishida, Tsuyoshi Matsuda, Daisuke Shindo, Akira Tonomura
Small, **8(23)** 3640–3646 (2012)

D-037 電子顕微鏡を用いた機能性材料の磁気微細構造解析

村上恭和
日本結晶学会誌, **54** 88–94 (2012)

G-029 TEM Observations of Singular Points in Magnetic Phase Diagrams

Y. Murakami, D. Shindo

Proc. 2nd Inter. Conf. of Asia Union of Magnetic Societies, 446, Nara (2012.10.2-5)

G-030 TEM Analysis of Various Domain Structures in Shape Memory Alloys

Y. Murakami, D. Shindo

Proc. 4th Inter. Conf. Smart Materials, Structures, Systems, 71, Italy, Montecatini Terme (2012.6.11-15)

G-031 In-situ TEM Studies on the Crystallographic and Magnetic Phase Transformations in Solids

Y. Murakami, D. Shindo

Proc. 5th Japan-Netherlands Symp. on Crystal Growth, 14, Sendai (2012.7.22-25)

I-049 電子線ホログラフィーで観るミクロの電位

進藤大輔

先端科学技術と社会～ミクロ・ナノの電磁場を見せた外村彰を偲ぶ～, 名古屋 (2012.10.20)

走査プローブ計測技術研究分野

A-191 Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets Composed of Multiple-Decker Phthalocyaninato Terbium(III) Complex

Keiichi Katoh, Hironari Isshiki, Tadahiro Komeda, Masahiro Yamashita

Chemistry- An Asian Journal, (2012)

A-192 Spin Doping of Individual Molecules by Using Single-Atom Manipulation

Roberto Robles, Nicolás Lorente, Hironari Isshiki, Jie Liu, Keiichi Katoh, Brian K. Breedlove, Masahiro Yamashita, Tadahiro Komeda

Nano Letters 12, (2012)

(高分子・ハイブリッド材料研究センター)

高分子ハイブリッドナノ材料研究分野

A-193 Formation of Microstructures by Laser Sintering of Metal Nanoparticle/POSS Hybrid Films

A. Watanabe, Chung-Wei Cheng, Wei-Chin Shen, Ching-I Chu

J. Photopolym. Sci. Technol., **25** 679-680 (2012)

A-194 Preparation and photopatterning of Langmuir-Blodgett (LB) films of a novel copolymer containing swallow-tailed double naphthalene groups

Tiesheng Li, Wenjian Xu, Caiqin Tang, Min Zhang, Yangjie Wu, Tokuji Miyashita

Polymers for Advanced Technologies, **23(3)** 618-624 (2012)

A-195 Laser sintering of Si and Ge nano- and microparticle films toward solar cells by solution process

Akira Watanabe

Proc. of SPIE, **8244** 82440V-1-82440V-8 (2012)

有機ハイブリッドナノ結晶材料研究分野

A-196 Creation of pure nanodrugs and their anticancer properties

H. Kasai, T. Murakami, Y. Ikuta, Y. Koseki, K. Baba, H. Oikawa, H. Nakanishi, M. Okada, M. Shoji, M. Ueda, H. Imahori, M. Hashida

Angewandte Chemie, International Edition, **51(41)** 10315-10318 (2012)

A-197 Fabrication of doped Cu-TCNQ nanocrystals and their optoelectronic properties

T. Onodera, S. Matsuo, K. Hiraishi, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa

CrystEngComm, **14(22)** 7586-7589 (2012)

A-198 Cyclic transformation in shape and crystal structure of C60 microcrystals

A. Masuhara, Z. Tan, M. Ikeshima, T. Sato, H. Kasai, H. Oikawa, H. Nakanishi

CrystEngComm, **14(22)** 7787-7791 (2012)

A-199 Preparation and Luminescence Properties of Organic Phosphorescent Nanoparticles

Y. Miyashita, S. Horino, H. Kasai, H. Oikawa, H. Nakanishi

Japanese Journal of Applied Physics, **51** 025002-1-025002-5 (2012)

A-200 Perylene and perylene-derivative nano-cocrystals: preparation and physicochemical property

K. Baba, S. Konta, D. Oliveira, K. Sugai, T. Onodera, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa, H. Nakanishi

Japanese Journal of Applied Physics, **51** 125201-1-6 (2012)

A-201 Highly Controlled Plasmonic Emission Enhancement from Metal-Semiconductor Quantum Dot Complex Nanostructures

Hiroyuki Naiki, Akito Masuhara, Sadahiro Masuo, Tsunenobu Onodera, Hitoshi Kasai, Hidetoshi Oikawa

Journal of Physical Chemistry C, **116(10.1021)** 305408 (2012)

A-202 Gigantic electric dipole moment of organic microcrystals evaluated in dispersion liquid with polarized electroabsorption spectra

H.-C. Chiang, T. Iimori, T. Onodera, H. Oikawa, N. Ohta

Journal of Physical Chemistry C, **116(14)** 8230-8235 (2012)

A-203 Light Splitting Function of Branched Chains of Microspheres Fabricated by Self-Assembly Process

T. Mitsui, Y. Wakayama, T. Onodera, T. Hayashi, N. Ikeda, Y. Sugimoto, T. Takamasu, H. Oikawa

Materials Research Society Symposia Proceedings, **1392(k03-10)** (2012)

A-204 Relationship between the surface morphology and optical property of organic nanocrystals

- E. Kwon, H.-R. Chung, H. Kasai, H. Oikawa, H. Nakanishi
Molecular Crystals and Liquid Crystals, **566**(1) 147–150 (2012)
- A-205 Direct deposition of two nanomaterials with the same surface charge using a liquid-liquid interface
J. Matsui, T. Shibata, T. Yokoyama, A. Masuhara, H. Kasai, H. Oikawa, T. Miyashita
Nanoscale, **4**(13) 3857–3860 (2012)
- A-206 Siloxy-substituted cyclopentadiene showing aggregation-enhanced emission: An application of cycloaddition of isolable dialkylsilylene
S. Ishida, K. Uchida, T. Onodera, H. Oikawa, M. Kira, T. Iwamoto
Organometallics, **31**(17) 5983–5985 (2012)
- E-003 Fabrication of Polyimide Porous Nanostructures for Low-k Materials
T. Ishizaka, H. Kasai
“Chapter 6”, p.105–126 (2012)
- F-009 ポリイミドナノ粒子による次世代 low-k 膜生成, vol.4
石坂孝之, 笠井 均, 及川 英
p.212–221, ナノエレクトロニクスにおける絶縁超薄膜技術 —成膜技術と膜・界面の物性科学 (2012)
- G-032 Special Issue: Proceedings of the KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF-ICOMEF 2011), Part I Foreword
1. Tae-Dong Kim, Chan Eon Park, Hidetoshi Oikawa
Molecular Crystals and Liquid Crystals, **566**(1-1) (2012.8.29-9.1)
- I-050 東北大など 難水溶性の抗がん剤ナノ粒子で開発
笠井均
日刊工業新聞, 日刊工業新聞 (2012.9.12)
- I-051 東北大 IMRAM、京大 iCeMS、ナノ純薬 (PDN) による抗がん剤の作製に成功
笠井均
日経バイオテク, 日経バイオテク (2012.9.11)

ハイブリッド炭素ナノ材料研究分野

- A-207 Production of l-theanine using glutaminase encapsulated in carbon-coated mesoporous silica with high pH stability
Tetsuji Itoh, Yasuto Hoshikawa, Shun-ichi Matsuura, Junko Mizuguchi, Hiroyuki Arafune, Taka-aki Hanaoka, Fujio Mizukami, Akari Hayashi, Hirotomo Nishihara, Takashi Kyotani
Biochemical Engineering Journal, **68** 207–214 (2012)
- A-208 A quantitative analysis of a trace amount of hydrogen in high temperature heat-treated carbons
Susumu Kashiwara, Shoji Otani, Hironori Orikasa, Yasuto Hoshikawa, Jun-ichi Ozaki, Takashi Kyotani
Carbon, **50** 3310–3314 (2012)
- A-209 Blood compatibility and tissue responsiveness on simple and durable methylsiloxane coating
Yasuto Hoshikawa, Takamasa Onoki, Masaru Akao, Takashi Akatsu, Yasuhiro Tanabe, Eiichi Yasuda
Materials Science and Engineering C, **32** 1627–1631 (2012)
- A-210 Effect of Buffer Size around Nanosilicon Anode Particles for Lithium-Ion Batteries
Shinichiro Iwamura, Hirotomo Nishihara, Takashi Kyotani
The Journal of Physical Chemistry C, **116** 6004–6011 (2012)
- A-211 General Relationship between Hydrogen Adsorption Capacities at 77 and 298 K and Pore Characteristics of the Porous Adsorbents
Seung Jae Yang, Ji Hyuk Im, Hirotomo Nishihara, Haesol Jung, Kunsil Lee, Takashi Kyotani, Chong Rae Park
The Journal of Physical Chemistry C, **116** 10529–10540 (2012)
- A-212 Magnetic properties of host-guest material using network of curved nanocarbonsheet
Kazuyuki Takai, Tsuyoshi Suzuki, Hirotomo Nishihara, Takashi Kyotani, Toshiaki Enoki
The Journal of physics and chemistry of solids, **73** 1436–1439 (2012)
- C-006 Templated Nanocarbons for Energy Storage
Hirotomo Nishihara, Takashi Kyotani
Advanced Materials, **24** 4473–4498 (2012)
- C-007 ゼオライトの配列ナノ空間で合成された 3 次元規則性炭素
京谷隆, 西原洋知
固体物理, **47** 429–436 (2012)
- D-038 カーボンナノファイバーの微細組織制御
安田榮一, 赤津隆, 田邊靖博, 中村和正, 干川康人, 宮嶋尚哉
炭素, **2012**(255) 254–265 (2012)
- E-004 Novel Carbon Adsorbents
Hirotomo Nishihara, Takashi Kyotani, (edited by Juan M.D. Tascón)
“Chapter 10”, p.295–322, Elsevier (2012)

ハイブリッド材料創製研究分野

- A-213 Molecular Motions and Hydrogen-Bonding Networks in (o-Aminoanilinium)-(Crown Ethers)-[PMo12O₄₀]4-
Daigoro Endo, Tomoyuki Akutagawa, Kazuya Kubo, Shin-ichiro Noro, Leroy Cronin, Takayoshi Nakamura

- Bulletin of the Chemical Society of Japan, **85** 305–315 (2012)
- A-214 Synthesis and structure of 1,4,5,8-Tetraethynynaphthalene Derivatives
T. Takeda, Y. Tobe
Chemical Communications, **48(63)** 7841–7843 (2012)
- A-215 Nonadditive Substituent Effects on Expanding Prestrained C-C Bond in Crystal: X-ray Analyses on Unsymmetrically Substituted Tetraarylpyracenes Prepared by a Flow Microreactor Method
T. Suzuki, Y. Uchimura, Y. Ishigaki, T. Takeda, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara, A. Nagaki, J. Yoshida
Chemistry Letters, **41(5)** 541–543 (2012)
- A-216 Cation-Anion Packing and Molecular Motion in (m-Fluoroanilinium)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(mnt)₂](CH₃CN)_{0.25} Crystals
Kiyonori Takahashi, Norihisa Hoshino, Kazuya Kubo, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa
CrystEngComm, **14** 5235–5241 (2012)
- A-217 Hydrogen-Bonded Maleate Counter Anions in Tetrathiafulvalene Crystals
Subbalakshmi Jayanty, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura
CrystEngComm, **14** 5235–5241 (2012)
- A-218 Structural Phase Transition Induced by Molecular Motions within a (Anilinium)(L-Tartarate) Ionic Molecular Crystal
Yuuya Yoshii, Norihisa Hoshino, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa
CrystEngComm, **14** 7458–7465 (2012)
- A-219 Crystal Structures and Magnetic Properties of (4,4'-Phenylazophenyl)-diammonium(Crown ethers)[Ni(dmit)₂]₂ Crystals
Norihisa Hoshino, Kazuya Kubo, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa
Dalton Transactions, **41** 9297–9203 (2012)
- A-220 Incorporation of Cationic Electron Donor of Ni-pyridyltetrathiafulvalene with Anionic Electron Acceptor of Polyoxometalate
Ryo Tsunashima, Takumi Matsumoto, Wataru Niiho, Mizuki Kimura, Kei Kondo, Yoshihiko Suyama, Yukihiro Nishioka, Jun Kawamata, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa, Katsuya Ishiguro
Dalton Transactions, **41** 10060–10064 (2012)
- A-221 Flexible cis-Cyclohexane-1,4-diammonium in Magnetic [Ni(dmit)₂] Crystals
Qiong Ye, Ping-Ping Shi, Zi-Qi Chen, Tomoyuki Akutagawa, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura
European Journal of Inorganic Chemistry, **2012** 3732–3739 (2012)
- A-222 Supramolecular Rotators of (Aniliniums)([18]crown-6) in Electrically Conducting [Ni(dmit)₂] Crystals
Norihisa Hoshino, Yuuya Yoshii, Kazuya Kubo, Masaki Aonuma, Takayoshi Nakamura, Tomoyuki Akutagawa
Inorganic Chemistry, **51** 12968–12975 (2012)
- A-223 [Ni(dmit)₂]- salt with flexible supramolecular cation rotator
Q. Ye, P.-P. Shi, Z.-Q. Chen, T. Akutagawa, S. Noro, T. Nakamura
Inorganic Chemistry Communications, **20** 219–224 (2012)

光機能材料化学研究分野

- B-021 A magnetically guided anti-cancer drug delivery system using porous FePt capsules
Teruaki Fuchigami, Ryo Kawamura, Yoshitaka Kitamoto, Masaru Nakagawa, Yoshihisa Namiki
Biomaterials, **33(33)** 1682–1687 (2012)
- B-022 Gram-scale Synthesis of Zinc Oxide Nanorods in Basic Ethanol Solutions
Shoichi Kubo, Masaru Nakagawa
Chemistry Letters, **41(10)** 1137–1138 (2012)
- B-023 Gold Mesh Structures with Controlled Aperture Ratios Fabricated by Reactive-Monolayer-Assisted Thermal Nanoimprint Lithography
Kubo Shoichi, Nagase Koichi, Nakagawa Masaru
Chemistry Letters, **41(10)** 1291–1293 (2012)
- B-024 Surface Segregation of 1H,1H,9H-Hexadecafluorononyl Acrylate in Dimethacrylate Resin Films Cured by Exposure to Ultraviolet Light
Shunya Ito, Cheol Min Yun, Kei Kobayashi, Masaru Nakagawa
Chemistry Letters, **41(10)** 1294–1296 (2012)
- B-025 Silica/Ultraviolet-Cured Resin Nanocomposites for Replica Molds in Ultraviolet Nanoimprinting
Cheol Min Yun, Shimpei Kudo, Koichi Nagase, Shoichi Kubo, Masaru Nakagawa
Japanese Journal of Applied Physics, **51(51)** 06FJ04-1–06FJ04-7 (2012)
- B-026 Morphological Changes in Ultraviolet-Nanoimprinted Resin Patterns Caused by Ultraviolet-Curable Resins Absorbing Pentafluoropropane
Shu Kaneko, Kei Kobayashi, Yoshitaka Tsukidate, Hiroshi Hiroshima, Shinji Matsui, Masaru Nakagawa
Japanese Journal of Applied Physics, **51** 06FJ05-1–06FJ05-6 (2012)
- B-027 Step and Repeat Ultraviolet Nanoimprinting under Pentafluoropropane Gas Ambient
Shuso Iyosh, Makoto Okada, Tetsuya Katase, Katsuhiko Tone, Kei Kobayash, Shu Kaneko, Yuichi Haruyama, Masaru Nakagawa, Hiroshi Hiroshima, Shinji Matsui
Japanese Journal of Applied Physics, **51(51)** 06FJ08-1–06FJ08-6 (2012)

- B-029 Reactive-monolayer-assisted thermal nanoimprint lithography
Shoichi Kubo, Masaru Nakagawa
Journal of Photopolymer Science and Technology, **25(2)** 189–196 (2012)
- B-030 Fabrication of Au nanorod and nanogap split-ring structures by reactive-monolayer-assisted thermal nanoimprint lithography involving electrodeposition
Tatsuya Tomioka, Shoichi Kubo, Koichi Nagase, Morihisa Hoga, Masaru Nakagawa
Journal of Vacuum Science and Technology B, **30(6)** 06FB02-1–06FB02-7 (2012)
- B-031 Release layer-free acrylate resins with segregation auxiliary agents for ultraviolet nanoimprinting
Shunya Ito, Cheol Min Yun, Kei Kobayashi, Masaru Nakagawa
Journal of Vacuum Science and Technology B, **30(6)** 06FB05-1–06FB05-7 (2012)
- B-032 Investigation of nonreactive fluoroalkyl-containing surfactants for reducing release energy of ultraviolet-cured acrylate resins
Masaru Nakagawa, Ayako Endo, Yoshitaka Tsukidate
Journal of Vacuum Science and Technology B, **30(6)** 06FB10-1–06FB10-5 (2012)
- B-033 Photochemically grafted polystyrene layer assisting selective Au electrodeposition
Koichi Nagase, Shoichi Kubo, Masaru Nakagawa
Langmuir, **28(31)** 11646–11653 (2012)
- B-034 Enhancement of luminescent intensity of calixarene-oxetane polymer doped with europium complex
Bin Cai, Taeho Kim, Okihito Sugihara, Kyoji Komatsu, Toshikuni Kaino
Optical Materials Express, **2(6)** 717–722 (2012)
- D-039 光と画像 2013 年：解雇展望と大予測-光機能性材料の今昔
梅垣真祐, 杉原興浩, 佐々高史
O plus E, **35(1)** 28–30 (2012)
- D-040 書評：ナノインプリントの開発とデバイス応用
杉原 興浩
光学, **41(12)** 635–635 (2012)
- D-041 特集の語り：エレクトロニクスの新時代を想像してみませんか？
中川勝
高分子, **61(3)** 131–131 (2012)
- D-042 ナノインプリントリソグラフィにおける離型技術
中川勝
高分子, **61(9)** 706–709 (2012)

自己組織化高分子材料研究分野

- A-224 Creating Suprapolymer Assemblies: Nanowires, Nanorings, and Nanospheres Prepared from Symmetric Block-Copolymers Confined in Spherical Particles
H. Yabu, S. Sato, T. Higuchi, H. Jinnai, M. Shimomura
Journal of Materials Chemistry, **22(16)** 7672–7675 (2012)
- A-225 Self-assembled porous templates allow pattern transfer to poly(dimethyl siloxane) sheets through surface wrinkling
H. Yabu, Y. Saito, Y. Hirai, S. Fujinami, K. Nakajima, T. Nishi, M. Shimomura
Polymer Journal, **44(6)** 573–578 (2012)
- A-226 Three-dimensional Observation of Confined Phase Separated Structures in Block Copolymer Nanoparticles
T. Higuchi, K. Motoyoshi, H. Sugimori, H. Jinnai, H. Yabu, M. Shimomura
Soft Matter, **8(14)** 3791–3797 (2012)
- C-008 Creation of Functional and Structured Polymer Particles by Self-Organized Precipitation (SORP)
Hiroshi Yabu
Bulletin of the Chemical Society of Japan, **85(3)** 265–274 (2012)
- F-010 ナノインプリント/ナノ加工技術とオプトテクノロジー
藪浩
“自己組織化によるナノ構造の形成とその応用”, p.251–258, 情報機構 (2012)
- F-011 メタマテリアル II
藪浩
“メタマテリアルの自己組織的作製”, p.270–278, シーエムシー出版 (2012)
- G-033 Structural Colors from Multi-layered Films Containing Black Thin Layers
H. Yabu, T. Nakanishi, Y. Hirai, M. Shimomura
Proceedings of SPIE, **8339** 8339E, SPIE, アメリカ (2012.3)

(新機能無機物質探索研究センター)

無機固体材料合成研究分野

- A-227 Synthesis, Crystal Structure, Chemical Bonding, and Physical Properties of the Ternary Na/Mg Stannide Na_2MgSn
Takahiro Yamada, Volker L. Deringer, Richard Dronskowski, Hisanori Yamane
Inorganic Chemistry, **51** 4810–4816 (2012)

- A-228 Powder X-ray diffraction pattern of NbSi_{1.9} containing planar stacking faults
Hisanori Yamane, Hiroto Sato, Takahiro Yamada
Intermetallics, **22** 189–192 (2012)
- A-229 Preparation, crystal structure and photoluminescence of lithium magnesium manganese borate solid solutions, LiMg_{1-x}Mn_xBO₃
Hisanori Yamane, Tetsuya Kawano, Kentaro Fukuda, Takayuki Suehiro, Tsugio Sato
Journal of Alloys and Compounds, **512(1)** 223–229 (2012)
- A-230 Condition of Si crystal formation by vaporizing Na from NaSi
Haruhiko Morito, Taiki Karahashi, Hisanori Yamane
Journal of Crystal Growth, **355(1)** 109–112 (2012)
- A-231 Synthesis, crystal structure and photoluminescence of a new Eu-doped Sr containing sialon (Sr_{0.94}Eu_{0.06})(Al_{0.3}Si_{0.7})₄(N_{0.8}O_{0.2})₆
Hisanori Yamane, Satoshi Shimooka, Kyota Uheda
Journal of Solid State Chemistry, **190** 264–270 (2012)
- A-232 Preparation of Niobium Disilicide Coating by Heating Niobium in a Sodium Silicon Melt
Takahiro Yamada, Hiroto Sato, Hisanori Yamane
Materials Transactions, **53(12)** 2141–2144 (2012)
- A-233 Solution synthesis of homogeneous plate-like multifunctional CeO₂ particles
Shu Yin, Yoshihiro Minamidate, Shunsuke Tonouchi, Takehiro Goto, Qiang Dong, Hisanori Yamane
RSC Advances, **2(14)** 5976–5982 (2012)
- A-234 Low-temperature Purification of Silicon by Dissolution and Solution Growth in Sodium Solvent
H. Morito, T. Karahashi, M. Uchikoshi, M. Isshiki, H. Yamane
Silicon, **4** 121–125 (2012)
- B-035 Low-temperature Synthesis of Group 4-8 Transition Metal Carbides Using Lithium or Sodium
Koki Kanno, Takahiro Yamada, Hisanori Yamane
粉体および粉末冶金, **59(11)** 652–660 (2012)
- C-009 オキシホウ酸塩蛍光体の結晶構造
山根久典, 川野哲也
日本結晶学会誌, **54(2)** 68–73 (2012)
- D-043 ナトリウムを用いたシリコンの精製と結晶形態制御
森戸春彦
まてりあ, **51(12)** 569–573 (2012)
- D-044 Na をフラックスに用いた金属ケイ化物系熱電材料の合成
山田高広
日本熱電学会誌, **8(3)** 13–18 (2012)
- I-052 マンガン付活マグネシウムホウ酸塩の合成, 結晶構造と蛍光発光
山根久典, 川野哲也
セラミックス総合研究会, 仙台市 (2012.10.11-12)
- I-053 遷移金属ケイ化物の低温合成と熱電特性
山田高広, 山根久典
研究所連携プロジェクト第3期 平成23年度成果報告会, 仙台市 (2012.3.5)
- I-054 Mn²⁺ を含むホウ酸塩の合成と発光特性
山根久典
研究所連携プロジェクト第3期 平成23年度成果報告会, 仙台市 (2012.3.5)
- I-055 新規スズ化物 Na₂MgSn の結晶構造と電気的特性
山田高広, Volker L. Deringer, Richard Dronskowski, 山根久典
第12回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 仙台市 (2012.12.10)
- I-056 液体アンモニアを用いた二ケイ化バリウムの合成と特性評価
関口隆史, 山根久典, 末益崇
第12回東北大学多元物質科学研究所研究発表会, 仙台市 (2012.12.10)
- I-057 ナトリウムを利用した無機材料合成法の新展開
山根久典
東北大学 多元物質科学研究所 窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センター講演会, 仙台市 (2012.1.12-13)
- I-058 センター研究分野の紹介 無機固体材料合成研究分野
山根久典
東北大学多元物質科学研究所 新機能無機物質探索研究センター発足記念シンポジウム, 仙台市 (2012.7.3)
- I-059 ナトリウムを用いたシリコン結晶の精製
森戸春彦
日本鉄鋼協会ミニシンポジウム「材料・プロセスにおける微視的現象の解明に向けて」, 仙台市 (2012.6.13)

金属機能設計研究分野

- A-235 The role of curvature in silica mesoporous crystals
Keiichi Miyasaka, Alfonso Garcia Bennett, Lu Han, Yu Han, Changhong Xiao, Nobuhisa Fujita, Toen Castle,

Yasuhiro Sakamoto, Shunai Che, Osamu Terasaki
Interface Focus, **2** 634–644 (2012)

- A-236 Ordering and dynamics of the central tetrahedron in the 1/1 Zn₆Sc periodic approximant to quasicrystal
Holger Euchner, Tsunetomo Yamada, Helmut Schober, Stephane Rols, Marek Mihalkovič, Ryuji Tamura, Tsutomu Ishimasa, Marc de Boissieu
J. Phys.: Condens. Matter, **24**(41) 415403 (2012)
- A-237 Environmental structural analysis of Raney Ru(Ni) fine particle
R. Murao, K. Sugiyama, S. Kameoka, A.P. Tasi
Key Engineering Materials, **508** 304–309 (2012)
- A-238 Dodecagonal tiling in mesoporous silica
Changhong Xiao, Nobuhisa Fujita, Keiichi Miyasaka, Yasuhiro Sakamoto, Osamu Terasaki
Nature, **487** 349–353 (2012)
- A-239 Solidification of tin on quasicrystalline surfaces
Alok Singh, H. Somekawa, Y. Matsushita, A.P. Tsai
Philosophical Magazine, **92** 1106–1128 (2012)
- A-240 Antiferromagnetic order in the quasicrystal approximant Cd₆Tb studied by x-ray resonant magnetic scattering
M. G. Kim, G. Beutier, A. Kreyssig, T. Hiroto, T. Yamada, J. W. Kim, M. de Boissieu, R. Tamura, A. I. Goldman
Physical Review B, **85**(13) 134442 (2012)
- D-045 秩序とは何かを問う ” 準結晶 ”
蔡 安邦
科学 (岩波) , **82** 21–25 (2012)
- F-012 準結晶の物理
竹内 伸, 枝川圭一, 蔡 安邦, 木村 薫
(2012)

環境無機材料化学研究分野

- A-233 Solution Synthesis of Homogeneous Plate-like Multifunctional CeO₂ Particles
Shu Yin, Yoshihiro Minamitate, Shunsuke Tonouchi, Takehiro Goto, Qiang Dong, Hisanori Yamane, Tsugio Sato
RSC Advances, **2** 5976–5982 (2012)
- A-241 A Large-Area Light-Weight Dye-Sensitized Solar Cell based on All Titanium Substrates with an Efficiency of 6.69% Outdoors
Jihuai Wu, Yaoming Xiao, Qunwei Tang, Gentian Yue, Jianming Lin, Miaoliang Huang, Yunfang Huang, Leqing Fan, Zhang Lan, Shu Yin, Tsugio Sato
Advanced Materials, **24** 1884–1888 (2012)
- A-242 Low temperature synthesis and photocatalytic properties of highly oriented ZnO/TiO_{2-x}N_y coupled photocatalysts
Yunfang Huang, Yuelin Wei, Jihuai Wu, Chongshen Guo, Ming Wang, Shu Yin, Tsugio Sato
Applied Catalysis B: Environmental, **123-124** 9–17 (2012)
- A-243 Effect of hydrothermal reaction time on morphology and photocatalytic activity of H₂Ti₃O₇ nanotubes obtained via a rapid synthesis route
Pengyu Dong, Yuhua Wang, Bin Liu, Linna Guo, Yongji Huang, Shu Yin
Applied Surface Science, **258** 7052–7058 (2012)
- A-244 Ce_{0.5}Zr_{0.4}Sn_{0.1}O₂/Al₂O₃ catalysts with enhanced oxygen storage capacity and high CO oxidation activity
Qiang Dong, Shu Yin, Chongshen Guo, Tsugio Sato
Catalysis Science & Technology, **2** 2521–2524 (2012)
- A-245 Synthesis of hierarchical porous ZnO microspheres and its photocatalytic deNO_x activity
Thi Hang Le, Quang Duc Truong, Takeshi Kimura, Huihui Li, Chongshen Guo, Shu Yin, Tsugio Sato, Yong-Chien Ling
Ceramics International, **38** 5053–5059 (2012)
- A-246 Microwave-hydrothermal Synthesis of Extremely High Specific Surface Area Anatase for Decompositng NO_x
Sonthikan Sitthisang, Sridhar Komarneni, Jonggol Tantirungrotechai, Young Dong Noh, Huihui Li, Shu Yin, Tsugio Sato, Hiroaki Katsuki
Ceramics International, **38** 6099–6105 (2012)
- A-247 Application of Y₂O₃ : Er³⁺ Nanorods in Dye-Sensitized Solar Cells
Jiangli Wang, Jihuai Wu, Jianming Lin, Miaoliang Huang, Yunfang Huang, Zhang Lan, Yaoming Xiao, Gentian Yue, Shu Yin, Tsugio Sato
ChemSusChem, **5** 1307–1312 (2012)
- A-248 A New Oxygen Storage Capacity Material of a Tin-doped Ceria-Zirconia-supported Palladium-Alumina Catalyst with High CO Oxidation Activity
Qiang Dong, Shu Yin, Chongshen Guo, Tsugio Sato
Chemistry Letters, **41**(10) 1250–1252 (2012)
- A-249 Solvent-free mechanochemical synthesis of well-dispersed single crystalline zinc hydroxystannate and their photocatalytic properties
Ming Wang, Xueli Cao, Yunfang Huang, Chongshen Guo, Lijun Huang, Shu Yin, Tsugio Sato

- CrystEngComm, **14** 2950–2953 (2012)
- A-250 Near-infrared absorption properties of Rb_xWO_3 nanoparticles
Chongshen Guo, Shu Yin, Qiang Dong, Tsugio Sato
CrystEngComm, **14** 7727–7732 (2012)
- A-251 Persistent Fluorescence-Assisted $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ -Based Photocatalyst for Gaseous Acetaldehyde Degradation
Huihui Li, Shu Yin, Yuhua Wang, Tsugio Sato
Environmental Science and Technology, **46** 7741–7745 (2012)
- A-252 Preface of the 4th International Symposium on Functional Materials (ISFM2011)
Tsugio Sato, Shun-ichiro Tanaka, Dongfeng Xue, Tohru Sekino, Shu Yin
Functional Materials Letters, **5(2)** 1202001 (2012)
- A-253 Supercritical Solvothermal Synthesis and Near-infrared Absorbing Properties of Cs_xWO_3
Chongshen Guo, Shu Yin, Yunfang Huang, Qiang Dong, Huihui Li, Tsugio Sato
Functional Materials Letters, **5(2)** 1260001 (2012)
- A-254 Cellular Uptake Behavior of Fluorescein: Intercalated Layered Double Hydroxide
Miyuki Tanaka, Sumio Aisawa, Hidetoshi Hirahara, Eiichi Narita, Shu Yin, Tsugio Sato
Functional Materials Letters, **5(2)** 1260003 (2012)
- A-255 Oleate-Assisted Room Temperature Synthesis and High Photocatalytic Activity of Ag_3PO_4 Nanoparticles for No Decomposition
Lijun Huang, Shu Yin, Chongshen Guo, Yunfang Huang, Ming Wang, Qiang Dong, Huihui Li, Takeshi Kimura, Miyuki Tanaka, Tsugio Sato
Functional Materials Letters, **5(2)** 1260005 (2012)
- A-256 Morphological Control of Metal Oxide-doped Zinc Oxide and Application to Cosmetics
Takehiro Goto, Shu Yin, Tsugio Sato, Takumi Tanaka
Functional Materials Letters, **5(2)** 1260011 (2012)
- A-257 Synthesis and Piezoelectric Properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ by a Novel Composite-Hydroxide-Mediated Approach
Takeshi Kimura, Shu Yin, Takatoshi Hashimoto, Atushi Sasaki, Yuichi Tokano, Tsugio Sato
Functional Materials Letters, **5(2)** 1260013 (2012)
- A-258 Synthesis and Characterization of Plate-Like Titanate/Cobalt Blue Pigment Composites
Lu Yang, Xiangwen Liu, Takahiro Goto, Shu Yin, Tsugio Sato
Functional Materials Letters, **5(2)** 1260018 (2012)
- A-259 Morphology-Controlled Synthesis of $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ Nanostructures and Their Near-Infrared Absorption Properties
Chongshen Guo, Shu Yin, Mei Yan, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana, Tsugio Sato
Inorganic Chemistry, **51(8)** 4763–4771 (2012)
- A-260 Effect of phase structures of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ on the photocatalytic activity of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu},\text{Nd})$ -coupled $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$
Huihui Li, Shu Yin, Yuhua Wang, Tsugio Sato
Journal of Catalysis, **286** 273–278 (2012)
- A-261 Synthesis of Double Mesoporous Core-shell Silica Spheres with Tunable Core Porosity and Their Drug Release and Cancer Cell Apoptosis Properties
Ahmed Mohamed EL-Toni, Aslam Khan, Mohamed Abbas Ibrahim, Joselito Puzon Labis, Gamal Badr, Mansour Al-Hoshan, Shu Yin, Tsugio Sato
Journal of Colloid and Interface Science, **378** 83–92 (2012)
- A-262 Persistent luminescence assisted photocatalytic properties of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu},\text{Nd})/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$ and $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:(\text{Eu},\text{Dy})/\text{TiO}_{2-x}\text{N}_y$
Huihui Li, Shu Yin, Yuhua Wang, Tsugio Sato
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **363-364** 129–133 (2012)
- A-263 Synthesis of C–N Co-Doped Nano- CeO_2 and Dye Degradation Under Compact Fluorescent Lamp Irradiation
Ruixing Li, Chengqiang Li, Shu Yin, Cong Fu, Tsugio Sato
Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **12(3)** 2797–2801 (2012)
- A-264 Preface of the 4th International Symposium on Functional Materials (ISFM2011)
Shu Yin, Tohru Sekino, Shun-ichiro Tanaka, Tsugio Sato, Li Lu, Dongfeng Xue
Journal of Physics: Conference Series, **339(011001)** 1 (2012)
- A-265 Preparation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles with controlled shape and size via a facile hydrothermal route
Q Dong, S Yin, C S Guo, H H Li, N Kumada, T Takei, Y Yonesaki, N Kinomura, T Sato
Journal of Physics: Conference Series, **339(012004)** 1–4 (2012)
- A-266 Effect of transition metal elements addition on the properties of nitrogen-doped TiO_2 photocatalysts
H Li, P Zhang, S Yin, Y Wang, Q Dong, C Guo, T Sato
Journal of Physics: Conference Series, **339(012013)** 1–8 (2012)
- A-267 A rapid solvothermal synthesis of cerium oxide hollow spheres and characterization
Murukanahally Kempaiah Devaraju, Xiangwen Liu, Shu Yin, Tsugio Sato
Journal of Solid State Chemistry, **194** 43–47 (2012)
- A-268 Photocatalytic Activity of (B, N)-Codoped Titanate Nanotubes
Pengyu Dong, Yuhua Wang, Bin Liu, Linna Guo, Yongji Huang, Shu Yin

Journal of the American Ceramic Society, **95** 82–84 (2012)

- A-269 Effects of Crystallization Atmospheres on the Near-Infrared Absorption and Electroconductive Properties of Tungsten Bronze Type M_xWO_3 ($M=Na, K$)
Chongshen Guo, Shu Yin, Tsugio Sato
Journal of the American Ceramic Society, **95** 1634–1639 (2012)
- A-270 Simple route to $(NH_4)_xWO_3$ nanorods for near infrared absorption
Chongshen Guo, Shu Yin, Qiang Dong, Tsugio Sato
Nanoscale, **4** 3394–3398 (2012)
- A-271 Aluminum-doped ceria-zirconia solid solutions with enhanced thermal stability and high oxygen storage capacity
Qiang Dong, Shu Yin, Chongshen Guo, Tsugio Sato
Nanoscale Research Letters, **7** 542 (2012)
- A-272 Synthesis of Nanosized Ag_3PO_4 Visible Light Responsive Photocatalyst by a Facile Solution Method
Shunsuke Tonouchi, Shu Yin, Tsugio Sato
Phosphorus Research Bulletin, **27** 33–36 (2012)
- A-273 Blue fluorescence-assisted $SrTi_{1-x}Cr_xO_3$ for efficient persistent photocatalysis
Huihui Li, Shu Yin, Yuhua Wang, Tsugio Sato
RSC Advances, **2** 3234–3236 (2012)
- A-274 The near infrared absorption properties of $W_{18}O_{49}$
Chongshen Guo, Shu Yin, Qiang Dong, Tsugio Sato
RSC Advances, **2** 5041–5043 (2012)
- A-275 Hydrothermal synthesis of tin doped ceria-zirconia solid solutions with enhanced thermal stability and oxygen storage capacity
Qiang Dong, Shu Yin, Chongshen Guo, Takeshi Kimura, Tsugio Sato
RSC Advances, **2** 12770–12774 (2012)
- C-010 High performance visible light responsive photocatalysts for environmental cleanup via solution processing
Tsugio Sato, Peilin Zhang, Shu Yin
Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, **58** 92–105 (2012)
- C-011 Tungsten Oxide-Based Nanomaterials: Morphological-Control, Properties, and Novel Applications
Chongshen Guo, Shu Yin, Tsugio Sato
Reviews in Advanced Sciences and Engineering, **1(3)** 235–263 (2012)
- I-060 ソフトケミカルプロセスによる可視光応答光触媒の開発
殷シュウ
高知大学複合領域科学部門グリーンサイエンス講演会 (2 0 1 2) (2012.1.16)
- I-061 紫外線遮蔽および自動車排ガス浄化触媒用セリアの開発
佐藤 次雄
高知大学複合領域科学部門グリーンサイエンス講演会 (2 0 1 2) (2012.1.16)

無機材料創製プロセス研究分野

- A-259 Morphology-Controlled Synthesis of $W_{18}O_{49}$ Nanostructures and Their Near-Infrared Absorption Properties
Chongshen Guo, Shu Yin, Mei Yan, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana, Tsugio Sato
Inorganic Chemistry, **51(8)** 4763–4771 (2012)
- A-276 Preparation of Hollow TiO_2 Spheres with Desired Polymorphs via Layer-by-Layer Assembly of Water-Soluble Titanium Complex and Hydrothermal Treatment
Kiyofumi Katagiri, Hitoshi Inami, Kunihito Koumoto, Kei Inumaru, Koji Tomita, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana
European Journal of Inorganic Chemistry, **(20)** 3267–3272 (2012)
- A-277 Hydrothermal growth of cross-linked hyperbranched copper dendrites using copper oxalate complex
Quang Duc Truong, Masato Kakihana
Journal of Crystal Growth, **348(1)** 65–70 (2012)
- A-278 Control of $NaAlSiO_4 : Eu^{2+}$ photoluminescence properties by charge-compensated aliovalent element substitutions
Jihae Kim, Hideki Kato, Masato Kakihana
Journal of Information Display, **13(3)** 97–100 (2012)
- A-279 Synthesis of an oxynitride-based green phosphor $Ba_3Si_6O_{12}N_2 : Eu^{2+}$ via an aqueous solution process using propylene glycol-modified silane
Chihiro Yasushita, Hideki Kato, Masato Kakihana
Journal of Information Display, **13(3)** 107–111 (2012)
- A-280 Synthesis of $Zn_2SiO_4 : Mn^{2+}$ by Homogeneous Precipitation using Propylene Glycol-Modified Silane
Kohei Yoshizawa, Hideki Kato, Masato Kakihana
Journal of Materials Chemistry, **22(33)** 17272–17277 (2012)
- A-281 Synthesis of high efficient $Ca_2SiO_4 : Eu^{2+}$ green emitting phosphor by a liquid phase precursor method
YuanYuan Luo, Deok Su Jo, Karuppanan Senthil, Satoko Tezuka, Masato Kakihana, Kenji Toda, Takaki Masaki, Dae Ho Yoon
Journal of Solid State Chemistry, **189** 68–74 (2012)

- A-282 Synthesis of Spindle and Square Bipyrmaid-shaped Anatase-type Titanium Dioxide Crystals by a Solvothermal Method using Ethylenediamine
Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Masato Kakihana
Journal of the Ceramic Society of Japan, **120(11)** 494–499 (2012)
- A-283 Synthesis of high-purity $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors by polymerizable complex method
Yasushi Sato, Valery Petrykin, Hiroshi Yasuoka, Masato Kakihana
Journal of the Ceramic Society of Japan, **120(11)** 503–508 (2012)
- D-046 金属置換によりバンドポテンシャル制御した光触媒開発
加藤英樹, 垣花真人
ENEOS Technical Review, **54(1)** 6–10 (2012)
- D-047 溶液法を利用した光触媒調製
加藤英樹, 垣花真人
ファインケミカル, **41(1)** 11–15 (2012)
- D-048 $\text{Na}_x\text{La}_{1-x}\text{TaO}_{1+2x}\text{N}_{2-2x}$ 酸窒化物固溶体の光触媒特性
植田 紘一郎, 加藤 英樹, 垣花 真人
光化学, **43(2)** 87–90 (2012)
- F-013 図解 光触媒のすべて
加藤英樹, 工藤昭彦
“5.1 水分解のための超高活性酸化物光触媒” (2012)
- G-034 Impact of synthesis methodology on the optimization of photoluminescence emission intensity of $\text{NaBaScSi}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ phosphor
Sudeshna Ray, Kenji Toda, Shinnosuke Kamei, Tadashi Ishigaki, Kazuyoshi Uematsu, Mineo Sato, Hideki Kato, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana
Technical digest of the 12th International Meeting on Information Display, 128–129, Korea, Daegu (2012.8.28-31)
- G-035 Synthesis of $\text{KSrPO}_4 : \text{Eu}^{2+}$ Phosphor with High Luminescence Property Using a Water-Soluble Phosphorus Precursor
Minsung Kim, Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Masato Kakihana
Technical digest of the 12th International Meeting on Information Display, 130–131, Korea, Daegu (2012.8.28-31)
- G-036 Synthesis of the new compound in a Na-Sc-Si-O system and Luminescence properties activated by Eu^{2+}
Jihong Min, Hideki Kato, Makoto Kobayashi, Hisanori Yamane, Masato Kakihana
Technical digest of the 12th International Meeting on Information Display, 638–639, Korea, Daegu (2012.8.28-31)
- G-037 Synthesis of new thioaluminate phosphors $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_4\text{Al}_2\text{S}_7:\text{Eu}$ and their luminescence properties
Takahiko Hasegawa, Makoto Kobayashi, Hideki Kato, Hisanori Yamane, Masato Kakihana
Technical digest of the 12th International Meeting on Information Display, 640–641, Korea, Daegu (2012.8.28-31)
- G-038 Mineral inspired approach for exploration of new phosphors in combination with the solution parallel synthesis technology
Masato Kakihana
Technical digest of the 12th International Meeting on Information Display, 85–86, Korea, Daegu (2012.8.28-31)
- G-039 Synthesis of a new $\text{Ca}_3\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{17}\text{N}_4 : \text{Eu}^{2+}$ phosphor and its luminescence properties
Jihae Kim, Hideki Kato, Masato Kakihana
Technical digest of the 12th International Meeting on Information Display, 87–88, Korea, Daegu (2012.8.28-31)
- I-062 希土類をドーブした複合ペロブスカイト酸化物の合成と蛍光特性
佐藤泰史, 垣花真人
希土類 (Rare Earths), **60** 58–59 (2012.5)

その他

機能性粉体プロセス研究分野 (~ 2012 年 9 月)

- A-150 Gas-solid flow simulation of fines clogging a packed bed using DEM-CFD
Shungo Natsui, Shigeru Ueda, Hiroshi Nogami, Junya Kano, Ryo Inoue, Tatsuro Ariyama
Chemical Engineering Science, **71** 274–282 (2012)
- A-155 Wettability Model Considering Three-Phase Interfacial Energetics in Particle Method
Shungo Natsui, Rikio Soda, Tatsuya Kon, Shigeru Ueda, Junya Kano, Ryo Inoue, Tatsuro Ariyama
Material Transactions, **53(4)** 662–670 (2012)
- A-284 A review on mechanochemical syntheses of functional materials
Qiwu Zhang, Fumio Saito
Advanced Powder Technology, **23(5)** 523–531 (2012)
- A-285 Innovated Application of Mechanical Activation To Separate Lead from Scrap Cathode Ray Tube Funnel Glass
Wenyi Yuan, Jinhui Li, Qiwu Zhang, Fumio Saito
Environmental Science and Technology, **46(7)** 4109–4114 (2012)
- A-286 DEM Analysis on Size Segregation in Feed Bed of Sintering Machine
Masanori NAKANO, Tsukasa ABE, Junya KANO, Kazuya KUNITOMO
ISIJ International, **52(9)** 1559–1564 (2012)

- A-287 Dispersion of carbon black by a media mill and correlation of its rate constant with beads impact energy
Yasuhiro Yamamoto, Rikio Soda, Junya Kano, Fumio Saito
Powder Technology, **219(3)** 105–110 (2012)
- B-036 DEM による機械的複合化過程の基礎的解析
曾田力央, 八木圭亮, 加納純也, 齋藤文良, 内藤牧男
スマートプロセス学会誌, **1(5)** 218–223 (2012)
- B-037 粒子配置を考慮した充填層の熱物質移動解析
夏井俊吾, 昆 竜矢, 植田 滋, 加納純也, 井上 亮, 有山達郎, 桒上 洋
鉄と鋼, **98(7)** 11–20 (2012)
- D-049 木質バイオマス、樹脂、下水汚泥からの新しい水素製造法
張 其武, 加納純也, 齋藤文良
クリーンエネルギー, **21(4)** 34–39 (2012)
- D-050 粉碎と加熱による廃棄物からの新しい水素製造法 <木質バイオマス、廃プラ、下水汚泥を対象にした場合>
張 其武, 加納純也, 齋藤文良
配管技術, **54(6)** 1–6 (2012)
- D-051 粉体技術者のための粉体入門講座 27 機械的活性とその利用 4 ~ 硫酸塩・炭酸塩鉱石からの水酸化物、炭酸塩の回収 ~
張 其武, 齋藤文良
粉体技術, **4(1)** 64–65 (2012)
- D-052 粉体技術者のための粉体入門講座 28 機械的活性とその利用 5 ~ PVC の脱塩化水素と樹脂の非加熱分解 ~
張 其武, 齋藤文良
粉体技術, **4(2)** 82–83 (2012)
- F-014 Nanoparticle Technology Handbook (Second Edition)
Qiwu Zhang, Junya Kano, Fumio Saito
“Chapter.58 Nanotechnology challenge in mechanochemistry”, p.674–679, Elsevier Science (2012)
- I-067 シニア世代の若手育成と技術伝承による支援
齋藤文良
化学装置, **(1)** 1 (2012.1)

生体高分子化学研究分野 (~ 2011 年度)

- A-288 Leu65 in the heme distal side is critical for the stability of the Fe(II)-O₂ complex of YddV, a glob in-coupled oxygen sensor diguanylate cyclase
K. Nakajima, K. Kitanishi, K. Kobayashi, N. Kobayashi, J. Igarashi, T. Shimizu
Journal of Inorganic Biochemistry, **108(1)** 151–158 (2012)
- A-289 Effects of bHLH domain on axial coordination of heme in the PAS-A domain of neuronal PAS domain protein 2 (NPAS2): Conversion from His119/Cys170 coordination to His119/His171 coordination
T. Uchida, I. Sagami, T. Shimizu, K. Ishimori, T. Kitagawa
Journal of Inorganic Biochemistry, **108(1)** 176–183 (2012)
- A-290 Hydrogen sulfide stimulates the catalytic activity of a heme-regulated phosphodiesterase from *Escherichia coli* (Ec DOS)
Hiroyo Takahashi, Madoka Sekimoto, Masahiro Tanaka, Atsunari Tanaka, Jotaro Igarashi, Toru Shimizu
Journal of Inorganic Biochemistry, **109(1)** 66–71 (2012)
- C-012 Binding of cysteine thiolate to the Fe(III) heme complex is critical for the function of heme sensor proteins
T. Shimizu
Journal of Inorganic Biochemistry, **108(1)** 159–165 (2012)
- E-005 Emerging Functions of Heme in Transcription Associated with Circadian Rhythms
K. Kitanishi, K. Hayasaka, M. Harada, R. Nagata, J. Igarashi, T. Shimizu
“in ‘Circadian Rhythms: Biology, Cognition and Disorders’ (L. Golovkin, A. Maliszewicz Eds.)”, p.225–245, Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, N.Y. (2012)
- E-006 Heme Binding Characteristics of Mouse PER1, A Transcriptional Regulatory Factor Associated with Circadian Rhythms
R. Nagata, M. Harada, K. Kitanishi, J. Igarashi, T. Uchida, K. Ishimori, T. Shimizu
“in ‘Circadian Rhythms: Biology, Cognition and Disorders’ (L. Golovkin, A. Maliszewicz Eds.)”, p.133–160, Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, N.Y. (2012)
- E-007 Novel Effects of Mn²⁺ on Catalytic Enhancement of the Inactive Form of Fe(III) heme-bound Ec DOS, a Heme-regulated Phosphodiesterase from *Escherichia coli*
A. Honjo, H. Takahashi, M. Sekimoto, J. Igarashi, T. Shimizu
“in ‘Gas Sensors: Developments, Efficacy and Safety’ (X. Qiu Ed.)”, p.251–261, Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, N.Y. (2012)

固体イオニクス・デバイス研究分野 (~ 2011 年度)

- G-040 Co-occurring Cluster Mining for Damage Patterns Analysis of a Fuel Cell
Daiki Inaba, Ken-ichi Fukui, Kazuhisa Sato, Junichiro Mizusaki, Masayuki Numao
Proc. The 16th Pacific Asia Conference on Knowledge Discovery and Data Mining (PAKDD2012) (2012.5)

窒化物結晶寄附研究分野（～2011年度）

- A-291 Powder synthesis and ammonothermal crystal growth of GaN from metallic Ga in the presence of NH_4I
Quanxi Bao, Hiromi Sawayama, Takanori Hashimoto, Fukuma Sato, Kouji Hazu, Yuji Kagamitani, Takayuki Ishinabe, Makoto Saito, Rinzo Kayano, Daisuke Tomida, Kun Qiao, Shigefusa F. Chichibu, Chiaki Yokoyama, Tohru Ishiguro
CrystEngComm, (2012)
- I-068 アモノサーマル GaN 単結晶育成と関与要因
石黒徹, 包全喜, 澤山拓洋, 橋本貴範, 佐藤福馬, 富田大輔, 羽豆耕治, 秩父重英, 横山千昭
東北大学多元物質科学研究所窒化物ナノ・エレクトロニクス材料研究センター講演会, 仙台, 日本 (2012.1.12-13)

技術室

- I-063 エネルギー・ハーベスティングにおける 50Hz 浮遊電磁波の蓄電技術の開発
荒井 彰, 河村 純一
2012 年度 第 12 回 東北大学多元物質科学研究所研究発表会, (12) 150, 仙台, 東北大片平さくらホール (2012.12.10)
- I-064 「電子回路工作コーナー」の再開設
荒井 彰, 鈴木康広, 佐々木英一, 後藤忠彦, 薦谷 勉, 猪狩佳幸, 山木賢一, 古舘三七二
東北大学多元物質科学研究所 技術室報告, (11) 20 (2012.3)
- I-065 ミッツ社製プリント基板加工機の取扱い説明
荒井 彰, 鈴木康広, 佐々木英一, 後藤忠彦, 薦谷 勉, 猪狩佳幸, 山木賢一, 古舘三七二
東北大学多元物質科学研究所 技術室報告, (11) 21-26 (2012.3)
- I-066 東日本大震災時の対応（多元 CAF：液体窒素供給システム及びヘリウム回収システム）
相馬 出, 荒井 彰, 柳田里見
東北大学多元物質科学研究所 技術室報告, (11) 60-61 (2012.3)

業績目録著者索引

平成 24(2012) 年 1 月-12 月

Staff Member Only

Abukawa Tadashi	A-121	C-004								
Adschiri Tadafumi	A-064 A-076 D-008	A-065 A-077	A-066 A-078	A-067 A-079	A-068 A-080	A-069 B-006	A-070 C-003	A-071 D-005	A-072 D-006	A-074 D-007
Akase Zentaro	A-181	A-183	A-188							
Akutagawa Tomoyuki	A-213	A-216	A-217	A-218	A-219	A-220	A-221	A-222	A-223	
Amezawa Koji	A-138	A-139	A-141	A-142	A-143	A-144	G-020	G-021		
Arai Akira	I-063	I-064	I-065	I-066						
Arita Toshihiko	A-068	A-069	A-075	A-078	A-079	B-006	D-006	D-008		
Ariyama Tatsuro	A-150 D-022	A-151 D-023	A-152 I-043	A-153	A-154	A-155	B-012	B-013	B-014	B-015
Chichibu Shigefusa	A-036 A-133	A-038 A-134	A-039 A-135	A-126 A-136	A-127 B-010	A-128 B-011	A-129	A-130	A-131	A-132
Dong Qiang	A-233 A-274	A-244 A-275	A-248	A-250	A-253	A-255	A-265	A-266	A-270	A-271
Fujieda Shun	A-014	A-015	A-016	A-018	A-019	A-020	G-003	G-004	I-002	I-003
Fujita Nobuhisa	A-235	A-238								
Fukuoka Hajime	A-009									
Fukuyama Hiroyuki	A-041	A-042	A-043	A-044	A-045	C-002	D-002	I-014	I-017	
Fukuzawa Hironobu	A-091	A-096								
Hatano Tadashi	H-008	H-009								
Hirai Yuji	A-225	G-033								
Hoshikawa Yasuto	A-207	A-208	A-209	D-038						
Iizuka Atsushi	A-159 D-026	A-160 D-027	A-161 D-028	A-162 D-029	A-163	A-167	B-017	B-018	B-019	B-020
Inoue Yuichi	A-009	A-010								
Ishijima Akihiko	A-008	A-009	A-010							
J Sato Taku	A-022	A-023	A-025	A-026	I-006	I-007	I-008	I-009	I-011	I-012
Kakihana Masato	A-259 D-048	A-276 G-034	A-277 G-035	A-278 G-036	A-279 G-037	A-280 G-038	A-281 G-039	A-282 I-062	A-283	D-047
Kamagata Kiyoto	A-011	D-001								
Kameoka Satoshi	A-237									
Kano Junya	A-053 D-050	A-150 F-001	A-155 F-014	A-286 I-021	A-287 I-022	B-003	B-004	B-036	B-037	D-049
Kasai Hitoshi	A-196 I-050	A-197 I-051	A-198	A-199	A-200	A-201	A-204	A-205	E-003	F-009
Kasuya Motohiro	A-114	A-115	D-016							
Kato Hideki	A-278	A-279	A-280	A-282	D-046	D-047	D-048	F-013		
Kawamura Junichi	A-147 I-038	A-149 I-039	G-022 I-040	G-023 I-041	G-024 I-042	G-025	I-034	I-035	I-036	I-037
Kikuchi Nobuaki	A-027	A-028	A-030	A-031	A-035	B-002	H-001	H-002	H-003	
Kinbara Kazushi	A-004	A-005	A-006	G-001						
Kirishima Akira	A-085	D-011	G-017							
Kitakami Osamu	A-027 H-001	A-028 H-002	A-029 H-003	A-030	A-031	A-032	A-033	A-034	A-035	B-002
Kitamura Shinya	A-046 G-009	A-047 G-010	A-048 G-012	A-049 G-014	A-050 G-015	A-051 G-016	A-052 I-018	D-003 I-019	G-007 I-020	G-008
Kobayashi Makoto	A-259	A-276	A-282	G-034	G-035	G-036	G-037			
Komeda Tadahiro	A-191	A-192								
Kozawa Yuichi	A-083									
Kubo Shoichi	B-022	B-023	B-025	B-029	B-030	B-033				
Kurihara Kazue	A-114 I-032	A-115 I-033	A-116	A-117	D-016	D-017	D-018	F-004	I-030	I-031
Kuwata Naoaki	A-149 I-039	F-007 I-040	G-022 I-041	G-023	G-024	G-025	I-035	I-036	I-037	I-038
Kyotani Takashi	A-207	A-208	A-210	A-211	A-212	C-006	C-007	E-004		

Maruoka Nobuhiro	A-046	A-047	A-048	A-050	A-051	G-007	G-010			
Matsui Toshitaka	A-007	C-001								
Matsumoto Takatoshi	A-145									
Matsuoka Hideto	A-110	A-112	E-002							
Mizusaki Junichiro	G-040									
Morito Haruhiko	A-230	A-234	D-043	I-059						
Murakami Yasukazu	A-177 G-031	A-179	A-180	A-185	A-186	A-187	A-189	D-037	G-029	G-030
Muraoka Takahiro	A-004	A-005								
Nagatsugi Fumi	A-001	A-002	A-003							
Nakagawa Masaru	B-021 D-041	B-023 D-042	B-024	B-025	B-026	B-027	B-030	B-031	B-032	B-033
Nakamura Takahiro	A-082									
Nakamura Takashi	A-162 D-031	A-164 D-032	A-165 F-008	A-166	A-168	B-016	B-017	D-024	D-025	D-030
Nakaya Masafumi	A-084	D-010								
Nambu Yusuke	A-022	A-024	A-026	I-010						
Nishihara Hirotomo	A-207	A-210	A-211	A-212	C-006	C-007	E-004			
Noda Yukio	B-007	B-008	H-006							
Ogawa Shuichi	A-118 F-005	A-119 G-019	A-120	A-122	A-123	A-124	A-125	B-009	D-019	D-020
Ohba Yasunori	A-109	A-112	A-113	A-292						
Ohtsuka Makoto	A-045	I-013	I-015	I-016						
Oikawa Hidetoshi	A-196 A-206	A-197 F-009	A-198 G-032	A-199	A-200	A-201	A-202	A-203	A-204	A-205
Okamoto Satoshi	A-027 H-003	A-028	A-029	A-030	A-031	A-032	A-035	B-002	H-001	H-002
Onodera Tsunenobu	A-197	A-200	A-202	A-203	A-206					
Saito Fumio	A-284	A-287	B-036	D-049	D-050	D-051	D-052	F-014	I-067	
Sakakura Terutoshi	H-004	H-005								
Sasaki Kaname	E-001									
Sato Nobuaki	A-085	D-012	D-013	G-017	G-018					
Sato Tsugio	A-233 A-251 A-261 A-272	A-241 A-252 A-262 A-273	A-242 A-253 A-263 A-274	A-244 A-254 A-264 A-275	A-245 A-255 A-265 C-010	A-246 A-256 A-266 C-011	A-247 A-257 A-267 I-061	A-248 A-258 A-269	A-249 A-259 A-270	A-250 A-260 A-271
Sato Yohei	A-171	A-172								
Sekino Tohru	A-056	A-062	A-252	A-264	B-005	D-004	F-002	I-023	I-024	I-025
Shibata Etsuro	A-162 I-046	A-166 I-047	A-168 I-048	B-017	D-025	F-003	G-026	G-027	I-044	I-045
Shibata Hiroyuki	A-046 D-003	A-047 G-007	A-048 G-008	A-049 G-009	A-050 G-010	A-051 G-011	A-052 G-014	A-156 I-018	A-157 I-019	A-158 I-020
Shimizu Toru	A-288	A-289	A-290	C-012	E-005	E-006	E-007			
Shimomura Masatsugu	A-224	A-225	A-226	G-033						
Shindo Daisuke	A-177 A-187	A-178 A-188	A-179 A-189	A-180 A-190	A-181 G-029	A-182 G-030	A-183 G-031	A-184	A-185	A-186
Shinoda Kozo	A-012 I-005	A-014	A-015	A-016	A-018	A-019	A-020	G-003	G-004	I-004
Sugihara Okihiro	B-034	D-039	D-040							
Suzuki Shigeru	A-013 G-005	A-014	A-015	A-017	A-018	A-020	A-021	B-001	G-003	G-004
Takahashi Hiroto	A-290	E-007								
Takahashi Masahiko	A-100	A-103	A-104	A-105						
Takami Seichi	A-064 A-078	A-066 A-079	A-067 A-080	A-068 C-003	A-069 D-005	A-071 D-006	A-072 D-007	A-073 D-008	A-074	A-077
Takeda Takashi	A-214	A-215								
Tanaka Shun-ichiro	A-057	A-058	A-060	A-061	A-062	B-005	D-004	I-023	I-024	I-025
Terauchi Masami	A-170	A-171	A-172	A-173	C-005	D-034	D-035	G-028		
Tezuka Satoko	A-281									
Tomida Daisuke	A-036	A-037	A-038	A-039						

Toyoda Mitsunori	A-169									
Tsuda Kenji	A-041	A-041	A-174	A-175	A-176	D-036				
Tsukuda Satoshi	A-055	A-057	A-058	A-059	A-060	A-061	A-062	A-063	B-005	
Uchikoshi Masahito	A-017	A-234	G-002							
Ueda Kiyoshi	A-086 A-096	A-087 A-097	A-088 A-098	A-089 A-099	A-090 D-014	A-091 D-015	A-092	A-093	A-094	A-095
Ueda Shigeru	I-043									
Ui Mihoko	A-006	G-001								
Wada Takehiko	A-292	A-293	A-294	A-295	A-296					
Watanabe Akira	A-193	A-195								
Watanabe Noboru	A-100	A-104	A-105							
Yabu Hiroshi	A-224	A-225	A-226	C-008	F-010	F-011	G-033			
Yamada Takahiro	A-227	A-228	A-232	B-035	D-044	I-053	I-055			
Yamamoto Masaki	H-008									
Yamane Hisanori	A-227 C-009	A-228 G-036	A-229 G-037	A-230 I-052	A-231 I-053	A-232 I-054	A-233 I-055	A-233 I-056	A-234 I-057	B-035 I-058
Yamauchi Seigo	A-108	A-109	A-110	A-111	A-112	A-292				
Yamazaki Masakazu	A-100	A-101	A-102	A-104						
Yashiro Keiji	A-140	D-021	G-020	G-021						
Yin Shu	A-233 A-250 A-260 A-270	A-241 A-251 A-261 A-271	A-242 A-252 A-262 A-272	A-243 A-253 A-263 A-273	A-244 A-254 A-264 A-274	A-245 A-255 A-265 A-275	A-246 A-256 A-266 C-010	A-247 A-257 A-267 C-011	A-248 A-258 A-268 I-060	A-249 A-259 A-269 I-061
Zhang Qiwu	A-054	A-284	A-285	D-049	D-050	D-051	D-052	F-014		

平成 25 年 3 月 1 日 印刷
平成 25 年 3 月 20 日 発行

東北大学多元物質科学研究所

出版者 研究所長 河村純一

〒980-8577 仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号

電話 022(217)5204 (総務課庶務係)

< 非売品 >

編集：多元物質科学研究所 広報委員会
